

Contribution à l'étude physique des Urines

THESE

présentée et publiquement soutenue
devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier

le 23 décembre 1935

PAR

MARIE-EUGÉNIE FLOUS

PHARMACIEN

LAUREAT DE LA FACULTE DE PHARMACIE

AIDE DU LABORATOIRE DE PHYSIQUE

*Pour obtenir le Diplôme de Docteur de l'Université
de Montpellier (Mention Pharmacie)*

JURY

MM. CANALS, *Professeur, Président.*

ASTRUC, *Doyen*

MOUSSERON, *professeur.*

assesseurs.

MONTPELLIER
IMPRIMERIE DE LA PRESSE
Rue Jardin-Martel
1935

CONTRIBUTION A L'ETUDE PHYSIQUE DES URINES

FACULTE DE PHARMACIE

Année 1935-1936

N° 250

Contribution à l'étude physique des Urines

THESE

présentée et publiquement soutenue
devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier

le 23 décembre 1935

PAR

MARIE-EUGÉNIE FLOUS

PHARMACIEN

LAUREAT DE LA FACULTE DE PHARMACIE

AIDE DU LABORATOIRE DE PHYSIQUE

*Pour obtenir le Diplôme de Docteur de l'Université
de Montpellier (Mention Pharmacie)*

JURY

MM. CANALS, *Professeur, Président.*

ASTRUC, *Doyen*

MOUSSERON, *professeur.*

assesseurs.

MONTPELLIER

IMPRIMERIE DE LA PRESSE

Rue Jardin-Martel

1935.

Faculté de Pharmacie de Montpellier

ADMINISTRATION

MM. A. ASTRUC (O. ✱, I. P. ☼)	..	Doyen.
A. JUILLET (I. P. ☼)		Assesseur.
LEBLAYE (A. ☼)		Secrétaire.

PROFESSEURS

MM. A. ASTRUC (O. ✱, I. P. ☼)	..	Pharmacie galénique et industrielle.
HOLLANDE (I. P. ☼)		Zoologie et Microbiologie.
A. JUILLET (I. P. ☼)		Botanique et Matière médicale.
A. FAUCON (O. ✱, I. P. ☼, *		
C. ✕, G. O. ✕)		Pharmacie chimique.
E. CANALS (I. P. ☼)		Physique.
N. MOUSSERON		Chimie organique.
N		Chimie analytique et toxicologie.
N		Chimie minérale.



DOYEN HONORAIRE

G. MASSOL (✱, I. P. ☼)

PROFESSEUR HONORAIRE

MM. F. JADIN (✱, I. P. ☼),

Doyen de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg

CHARGES DE COURS

MM. A. ASTRUC (✱, I. P. ☼)		Hydrologie.
HOLLANDE (I. P. ☼)		Zoologie.
A. JUILLET (I. P. ☼)		Botanique.
A. FAUCON (O. ✱, I. P. ☼, *		
C. ✕, G. O. ✕)		Fonctions en chimie organique.
MOUSSERON		Chimie biologique.
P. JAULMES		Chimie analytique.
MOYE, prof. Faculté de Droit		
(✱, I. P. ☼)		Législation pharmaceutique.
N		Toxicologie.

AGREGE

P. CASTEL		Chargé d'Agrégation.
-----------	----------	----------------------

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. L. FARRE (I. P. ☼)		Chimie et Pharmacie.
DAUBIAN-DELISLE (✱, I. P. ☼)		Physique.
SUSPLUGAS		Histoire naturelle.

Nota. — La Faculté de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A LA MEMOIRE DE MES GRANDS-PARENTS

A MON PARRAIN

A MON PERE ET A MA MERE

*Faible témoignage de ma plus tendre
affection et de ma profonde reconnaissance.*

A MA SŒUR

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

M.-E. F.

A MON FIANCÉ

• A SA FAMILLE

M.-E. F.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR CANALS

PROFESSEUR DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE PHYSIQUE

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE

*En remerciement pour la sollicitude qu'il
a toujours montré envers nous.*

A MONSIEUR LE DOYEN ASTRUC

PROFESSEUR DE PHARMACIE GALÉNIQUE ET INDUSTRIELLE

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE

OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

MEMBRE CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

A MONSIEUR LE PROFESSEUR MOUSSERON

PROFESSEUR DE CHIMIE ORGANIQUE A LA FACULTÉ DE PHARMACIE

AVANT-PROPOS

Les premiers mots de ce modeste travail doivent, conformément à la tradition qu'il nous est très agréable de perpétuer, être l'expression de nos remerciements et l'hommage de notre reconnaissance à nos Maîtres.

Nos remerciements s'adressent tout particulièrement à M. le Professeur CANALS, qui, dès la seconde année de nos études, nous fit l'honneur de nous accepter dans son laboratoire, et dont nous craignons d'avoir mis trop souvent la bienveillance à l'épreuve. Les années passées auprès de ce maître, resteront pour nous les plus précieuses en enseignements. Les heures vécues dans son laboratoire sont le meilleur souvenir de nos études. Nous n'oublierons jamais qu'il nous a toujours entourée de ses conseils précieux. Qu'il veuille trouver ici, l'expression de notre profonde gratitude.

Nos remerciements vont également à M. le Doyen ASTRUC, qui fut toujours pour nous, plein de bienveillance, et nous fait l'honneur de siéger au jury de notre thèse. Il contribua à développer en nous les solides principes de la pharmacie galénique. Qu'il soit persuadé que nous emportons un souvenir durable de ses belles leçons. Nous le prions d'accepter l'hommage de notre reconnaissance.

Que M. le professeur MOUSSERON, dont l'enseignement autorisé fut pour nous un guide sûr, trouve ici l'assurance nos sentiments reconnaissants.

Enfin, à M. le professeur ETIENNE, nous sommes heureux

d'apporter el témoignage de notre gratitude en le remerciant de l'obligeant accueil qu'il nous a réservé dans son service de chirurgie infantile, en nous permettant de prélever le matériel dont nous avons besoin pour nos recherches.

Nos remerciements vont à tous les professeurs de notre Faculté; nous nous souviendrons toujours, combien fut utile leur enseignement, et profitables leurs leçons.

Je n'aurai garde d'oublier mon père, mon maître de stage, qui, avec ma mère, n'ont cessé de m'inculquer, en même temps que la pratique pharmacieutique, le respect des devoirs professionnels.

Que toute leur vie de travail soit pour nous un bel exemple à suivre; qu'ils soient assurés que nous en ferons toujours le meilleur guide de notre carrière.

INTRODUCTION

De tout temps les cliniciens ont vu l'intérêt qu'ils pouvaient tirer de l'examen de la sécrétion urinaire. Cet examen en effet, permet non seulement une exploration de la fonction rénale, mais il nous renseigne sur des fonctions beaucoup plus générales, en particulier sur les divers métabolismes dont notre organisme est le siège.

Cet examen s'est montré de plus en plus fécond à mesure que le laboratoire s'enrichissait de méthodes nouvelles, tirées des diverses sciences en honneur: chimie, physique, bactériologie, histologie, biologie, etc...

Les premiers auteurs, qui étaient obligés de suppléer au laboratoire par l'observation, s'attachaient surtout à la quantité de l'urine, à son aspect, sa couleur, sa limpidité, son odeur, et même son goût.

Puis ils appliquèrent des méthodes physiques assez rudimentaires telles que la densité dont on n'étudiera que fort tard les variations normales et pathologiques. Parmi les autres disciplines qui sont venues contribuer à cet examen, nous pouvons dire que celle qui a tenu la première place a été pendant longtemps la chimie.

On a décrit une foule de composés urinaires normaux et

anormaux. On les a classés, on a étudié leurs variations au cours des diverses affections. Mais maintenant la chimie n'occupe plus une place aussi exclusive: la bactériologie, la parasitologie, l'histologie sont devenues de plus en plus intéressantes, surtout du jour où on sut remarquer dans les culots de centrifugation la présence de cristaux, de globules blancs et même parfois d'hématies, d'œufs de parasites, de microbes, de cylindres, de cellules épithéliales, etc...

Il nous semble cependant qu'au cours de ces recherches, les méthodes physiques ont été un peu délaissées. A côté de certaines propriétés, de certaines déterminations physiques, telles que densimétrie, polarimétrie, pH, point cryoscopique, qui ont été assez étudiées, il en est d'autres telles que tension superficielle, viscosité, résistivité, indice de réfraction, qui peuvent être l'objet de recherches nouvelles. C'est sur elles que nous avons dirigé notre travail en étudiant accessoirement le pH, le point cryoscopique et en complétant nos mesures par l'analyse chimique (1).

(1) Nous avons employé pour l'analyse chimique, les méthodes classiques qui nous ont paru les plus précises,

CHAPITRE PREMIER

TENSION SUPERFICIELLE

I. — GENERALITES

1° *Existence de la tension superficielle :*

Les molécules d'un même corps exercent les unes sur les autres, une action qui varie avec la distance et qui devient insensible à partir d'une distance très petite qu'on appelle *rayon de la sphère d'activité*.

Si nous considérons donc dans un liquide (fig. 1) deux molécules, situées, l'une m à une distance de la surface libre plus petite que le rayon de la sphère d'activité, l'autre m'

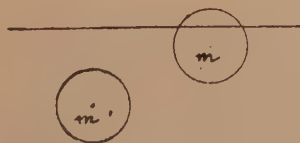


FIG. 1

à une distance, de la même surface, plus grande que ce même rayon, il y aura symétrie d'actions moléculaires, dans toutes les directions, autour de la molécule m' et dissymétrie

justement dans la couche superficielle élastique, il faut vaincre une certaine résistance.

On exprime cette résistance en dynes/cm. et on la désigne sous le nom de *Tension Superficielle*.

II. — METHODE DE LA TENSION SUPERFICIELLE

De nombreux procédés sont employés pour mesurer la tension superficielle des liquides. Sans nous y attarder nous donnerons un aperçu rapide des principales méthodes utilisées :

1° *Ascension capillaire*. — Un tube de verre est plongé dans un récipient contenant un liquide (de l'eau par exemple). L'eau s'élève dans le capillaire à une hauteur d'autant plus grande que le diamètre intérieur est plus petit. Les forces de tension superficielle sont équilibrées exactement par le poids de la colonne de liquide. La loi de JÜRIN nous donne comme valeur de la tension superficielle :

$$\sigma = \frac{1}{2} h r d g.$$

$$\sigma = \text{T. S. en dynes/cm.}$$

$$h = \text{hauteur de l'ascension en cm.}$$

$$r = \text{rayon du tube en cm.}$$

$$d = \text{densité du liquide.}$$

$$g = \text{accélération de la pesanteur.}$$

Il existe des formules plus compliquées pour les mesures très délicates.

Si l'on n'est pas absolument sûr du diamètre du tube, on opère par comparaison avec un liquide type de tension superficielle connue et à une température donnée. Prenons, par exemple, l'eau distillée à 18°, comme terme de comparaison.

d'où

$$\sigma = K h d \quad (d \text{ sensiblement égal à } 1)$$

$$\sigma = K h (1).$$

$$\sigma = \text{T. S. de l'eau à } 18^\circ.$$

autour de la molécule *m*. L'étude des forces qui agissent sur la molécule *m* montre qu'à la surface libre du liquide, et dans toute la couche d'épaisseur égale au rayon de la sphère d'activité, il existe des composantes tangentes ou parallèles à la surface, tendant à rapprocher les molécules.

La couche superficielle de tout liquide est donc assimilable à une membrane élastique très mince, constamment tendue, qui se laisse facilement déformer mais se reforme dès qu'elle a été rompue.

L'épaisseur de la lame liquide dans laquelle se manifeste l'action superficielle est évaluée généralement à $10\ \mu\ \mu$.

De nombreuses expériences ont été imaginées pour mettre en évidence d'une manière objective, l'existence de la tension superficielle.

Citons pour mémoire le phénomène classique suivant :

Si on saupoudre de lycopode une surface de mercure et que l'on plonge dans ce liquide une baguette de verre, on voit les grains de lycopode situés au voisinage de la tige, s'approcher peu à peu, disparaître dans la dépression et reparaître à nouveau pour s'étaler à la surface du mercure lorsqu'on retire le tube.

Les apparences de ce phénomène sont absolument identiques à ce qui se passerait s'il existait une pellicule supportant la poudre de lycopode. Cette pellicule résiste à la rupture, est déprimée quand on enfonce la tige de verre, puis s'étale à nouveau quand la pression cesse.

2° Unité:

Imaginons une section faite par un plan normal à la surface libre d'un liquide. De part et d'autre de ce plan, agissent des forces tangentes à la surface, égales entre elles, qui s'exerçant en sens inverse s'opposent et maintiennent parfaitement réunis les deux bords de la section. Mais, si on cherche à séparer l'une de l'autre ces deux lèvres, situées

(h = Hauteur d'ascension de l'eau dans le capillaire)
 σ et h sont connus. On peut donc déduire la constante K du tube.

Pour le liquide dont on veut connaître la tension superficielle on aura :

$$x = K h' d' \quad (2)$$

Dans l'équation (2) K est connu, h' et d' sont faciles à déterminer, d'où x.

Toutefois LECOMTE DU NOÛY déconseille ce procédé parce qu'il ne donne qu'une valeur approchée.

2° *Stalagmométrie*. — Tout liquide qui s'écoule d'un tube étroit forme des gouttes en tombant. La goutte de liquide prend une forme sphérique, pour envelopper son volume, dans la surface la plus petite possible.

Les gouttes se séparent au moment où leur poids équilibre la force qui s'exerce le long du cercle à l'extrémité du tube. Cette force est égale à : $\pi R \sigma$.

R = rayon extérieur du tube.

Pour un même tube πR est fixe et peut être considéré comme une constante K qui sera la constante de l'appareil. On a :

$$p = \pi R \sigma$$

$$p = K \sigma \text{ (loi de Tate).}$$

$$(p = \text{poids d'une goutte})$$

Cette formule a été reconnue trop simple par certains auteurs. En effet, si la vitesse de formation des gouttes dépasse certaines limites, la loi de Tate est en défaut. Le rayon du cercle de raccordement de la goutte au tube, est toujours différent de celui du tube. D'où nouvelles formules plus complexes :

Formule de GUGLIEMO:

$$p = \frac{2\pi r \gamma}{1 + \frac{R}{r}}$$

r = rayon de l'orifice

R = rayon de courbure au point le plus bas de la goutte.

Formule de LOHNSTEIN:

$$p = 2\pi r \sigma f\left(\frac{r}{a}\right)$$

$$\text{avec } a^2 = \frac{2\sigma}{\delta}$$

(δ = poids spécifique du liquide)

Cependant, en général, on n'applique pas ces expressions. En pratique, on emploie un compte-gouttes, et on compare avec le même appareil le nombre de gouttes qui s'écoulent du même volume des deux liquides.

On prend un liquide type, l'eau par exemple de σ connu, auquel on compare le liquide de tension superficielle inconnue.

soit V le volume de l'eau

N le nombre de gouttes

σ la tension superficielle.

En appliquant la loi de Tate on a

$$\pi r \sigma N = V d g \quad (1).$$

Avec le liquide à examiner on aura :

$$\pi r \sigma' N' = V d' g \quad (2)$$

σ' = T.S. du liquide

d' = densité.

de (1) et (2) on tire:

$$\frac{\sigma N}{\sigma' N'} = \frac{d}{d'}$$

$$\sigma' = \frac{d'}{d} \times \frac{N}{N'} \times \sigma$$

Cette méthode pour être précise exige un écoulement lent et régulier, aussi LECOMTE DE NOÛY a-t-il eu l'idée de construire un appareil qui permette d'utiliser la méthode par arrachement.

3° *Arrachement*. — Cette méthode est beaucoup plus pratique. Elle permet de faire une lecture en dynes/cm., directement, sans calculs, d'opérer sur peu de liquide, d'éviter des mesures longues et fastidieuses.

Si nous prenons un anneau de platine que nous posons à la surface d'un liquide, il faut pour l'en arracher exercer une force, proportionnelle à la tension superficielle et au périmètre de l'anneau en contact avec la surface libre du liquide. Si nous suspendons l'anneau au fléau d'une balance, pour avoir arrachement il faudra placer dans le plateau opposé des poids de masse m tels qu'on ait :

$$\sigma = \frac{mg}{2l}$$

g = accélération de la pesanteur

l = circonférence de l'anneau.

On écrit, $2l$, car lorsque l'anneau est soulevé il entraîne avec lui une couche de liquide limitée par deux films, l'un à l'extérieur, l'autre à l'intérieur de l'anneau. Ceci équivaut à déchirer un film de longueur double. Mais au lieu de la balance on emploie plus simplement un couple de torsion. Voici schématiquement l'appareil habituellement utilisé (fig. 2).

Cet appareil se compose d'un fil d'acier tendu entre les deux branches d'un support. Il porte en son milieu un levier perpendiculaire et léger à l'extrémité duquel est accroché un petit anneau de platine pouvant être amené au contact du liquide.

A une extrémité le fil d'acier est fixe, tandis que l'autre est relié au centre d'un cylindre pouvant tourner autour d'un axe prolongeant virtuellement le fil. Ce cylindre est solidaire d'une aiguille qu'il entraîne dans son mouvement de rotation et qui se déplace devant un cadran divisé.

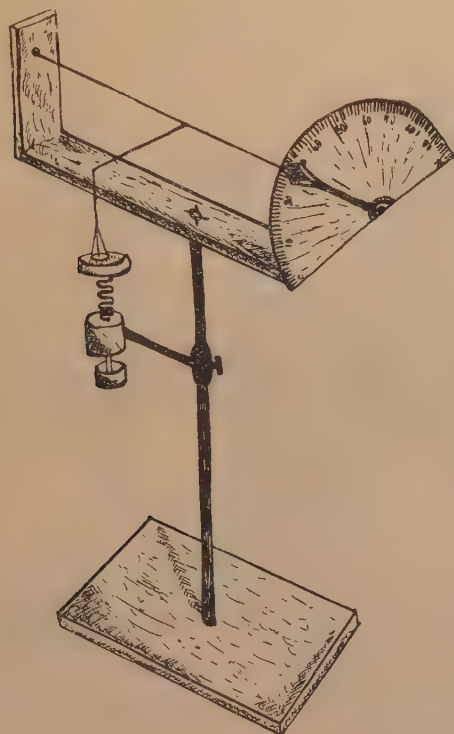


FIG. 2

En faisant tourner l'aiguille on provoque la torsion du fil qui met en mouvement le levier s'il est libre, mais produit une force proportionnelle à l'angle de torsion s'il ne l'est pas.

Si l'on utilisait un disque de surface S et de pourtour l à

la place de l'anneau la formule serait différente. On aurait :

$$P = l\sigma + S\sqrt{2\sigma d g}$$

S = surface de l'anneau.

l = circonférence de l'anneau,

C'est sur ce principe qu'a été construit le tensiomètre de
LECOMTE DU NOÛY.

III. — TENSIOMETRE ABSOLU DE LECOMTE DU NOUY

1° *Description.* — Cet appareil est construit de telle sorte qu'on élimine complètement le facteur individuel dans la mesure (fig. 3). Il est composé d'un fil d'acier E, tendu entre une mâchoire fixe et l'alidade tournante J. Au milieu du fil un bras de levier C fixé et portant un crochet destiné à supporter l'anneau en platine A. Entre deux mesures l'anneau doit être enfermé soigneusement dans sa boîte en bois afin d'éviter les chocs qui pourraient le déformer.

Le bras du levier C est immobilisé par un verrou D. En F un écrou moleté permet le réglage de la tension du fil E tandis que la vis I sert à régler la torsion. Il faut qu'elle soit telle que le bras C soit toujours horizontal lorsque le vernier de l'alidade J a son zéro en coïncidence avec le zéro du cadran. On vérifie cette horizontalité au moyen d'une lunette H. Cette lunette permet de voir deux traits de repère parallèles et horizontaux. Le bras C doit se placer exactement entre les deux traits. Ainsi encadré, il est horizontal (fig. 4). Au préalable l'appareil a été nivelé au moyen d'un niveau à bulle d'air visible en G. Le cadran K est fixe; il est divisé en dynes/cm. tandis que l'alidade J mobile et provoquant la torsion du fil est un vernier au 1/10.

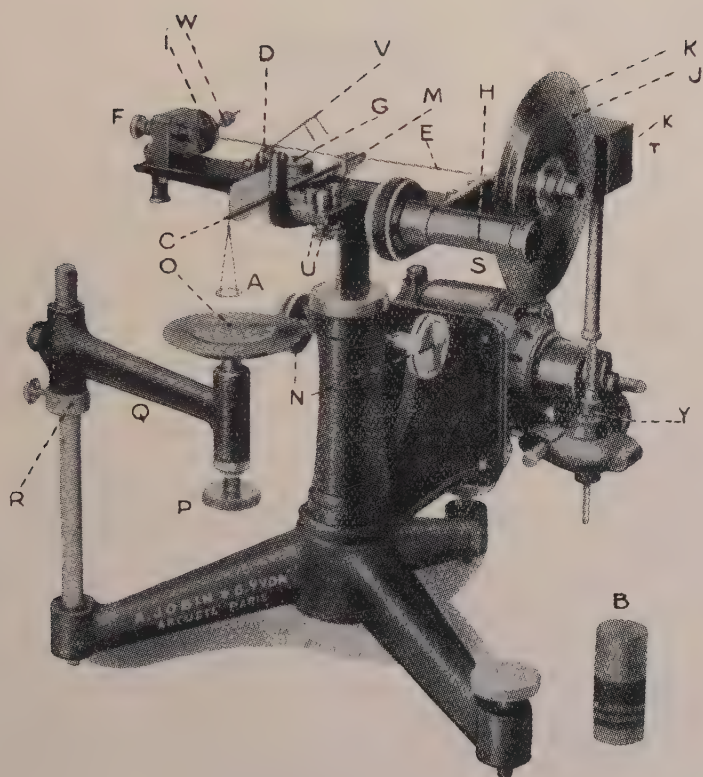


FIG. 3

Vers le milieu du fil la soudure pour réunir au bras C est remplacée par un écrou micrométrique qui permet d'allonger ou de raccourcir le bras pour l'étalonnage.

En N bouton de crémaillère commandant la montée ou



FIG. 4

la descente de l'appareil. Le bouton P permet les faibles déplacements en hauteur, du récipient contenant le liquide, tandis que R fixe le plateau à l'appareil et permet des déplacements plus grands.

Ainsi décrit, l'appareil pourrait être utilisé en opérant à la main, mais un perfectionnement très grand a été apporté par l'adjonction d'un petit moteur universel S qu'on relie au secteur en intercalant un rhéostat. La transmission à l'alidade a lieu par la boîte T. En Y bouton d'embrayage du moteur avec l'alidade. Le bouton X permet le manie-
ment sans emploi du moteur; il commande J.

Au moment de l'arrachement le circuit s'ouvre automatiquement. Le levier C fait basculer la fourche V dont les deux pointes plongent dans deux godets de mercure. Le circuit étant coupé, l'alidade ne tourne plus; on fait la lecture.

2° Mode d'emploi.

L'anneau est accroché au bras de levier. On libère ce bras en faisant tourner le verrou puis on règle la tension du fil. Les mesures fournies par l'appareil sont, pratique-

ment, indépendantes de cette tension entre certaines limites cependant. Aussi il est conseillé de tendre en imprimant un quart ou un tiers de tour à l'écrou F, dès que l'on voit le fil se détendre. Ceci fait et après avoir vérifié l'horizontalité de l'appareil au moyen du niveau à bulle d'air on met au point la lunette et règle la torsion au moyen de la vis I pour amener le bras C dans la position horizontale, le zéro du vernier étant en face du zéro du cadran. On place le récipient contenant le liquide sur le plateau, on amène l'anneau au contact de la surface du liquide au moyen de la crémaillère ou en agissant sur le bouton moleté placé sous le plateau. On débouche les godets et abaisse la fourche dont les pointes plongent dans le mercure. On relie les deux bornes du moteur à celles du rhéostat lequel sera relié au secteur un peu avant l'arrachement.

L'anneau étant en contact avec la surface libre, on agit sur le bouton faisant tourner l'alidade, avec précaution. c'est-à-dire lentement et d'une manière régulière afin qu'un choc brusque ne produise pas l'arrachement.

Quelques secondes avant que l'arrachement se produise, on cesse toute action à la main. A ce moment on serre le bouton d'embrayage Y reliant le rhéostat au circuit. Le moteur tourne, on surveille l'horizontalité au moyen de la lunette et on la rétablit constamment en agissant sur le bouton de la crémaillère. Quand l'arrachement se produit, le bras fait sauter la fourche, le courant est coupé, le moteur s'arrête. On fait alors la lecture.

Après chaque mesure on flambe l'anneau.

Nous venons de donner le mode d'emploi de l'appareil mais avant de pouvoir faire une mesure absolue, il faut l'étalonner.

3° Etalonnage:

On peut l'effectuer de deux façons:

1° Par comparaison avec un liquide étalon, dont la tension superficielle est connue, pour une température donnée. Par exemple, l'eau distillée pour laquelle

$$\sigma = 73 \text{ dynes/cm } 7 \text{ à } 18^\circ.$$

On place l'eau dans le cristallisateur et opère comme précédemment. Si l'appareil n'indique pas 73.7 dynes/cm, on agit par tâtonnements successifs sur l'écrou micrométrique M réglant la longueur du bras. Après chaque rectification, on recommence la mesure, après avoir vérifié l'horizontalité du bras ou l'avoir amenée en agissant sur le bouton I réglant la torsion.

2° Au moyen de poids étalons posés sur l'anneau. On amène le vernier à la division correspondant à la tare. Pour calculer cette division on part de la formule:

$$\sigma = \frac{mg}{2l}$$

Or, l'anneau de l'appareil a une circonférence donnée. Elle est de quatre cm. D'où nous pouvons tirer :

$$\sigma = \frac{m \times 981}{8}$$

Nous connaissons m, donc σ .

On contrôle l'horizontalité du bras C. Si elle n'est pas rigoureuse on agit sur l'écrou micrométrique M. On enlève la tare, ramène le vernier au zéro, et au moyen du bouton I amène le bras dans la position horizontale. On replace la tare, amène à la division σ , contrôle l'horizontalité et ainsi on recommence jusqu'à ce qu'elle soit parfaite aussi bien pour le zéro, que pour la position σ . L'étalonnage est très long, demande beaucoup de minutie, mais une fois terminé l'appareil ne se dérègle pas pendant plusieurs mois.

4° Moyens de faire une bonne mesure.

a) Influence des facteurs divers :

Tous les auteurs sont d'accord pour insister sur le fait que les *vapeurs* d'alcool, d'éther, d'ammoniaque émises dans le voisinage de l'appareil, amènent des perturbations, parfois considérables, dans les résultats. Des traces même de ces corps font baisser la tension superficielle.

Toute la verrerie utilisée, doit être d'une *propreté* parfaite. Etant donné, comme nous l'avons vu plus haut, que l'éther et l'alcool sont tensio-actifs, il faudra se garder de s'en servir pour nettoyer les appareils. De même, nous éliminerons complètement le savon afin d'éviter d'en laisser subsister une fraction même minime qui serait susceptible d'être un facteur d'erreur. On opérera donc rigoureusement en suivant les indications de LECOMTE DU NOÛY (28).

Toute la verrerie (pipettes, cristallisoirs, entonnoirs, flacons jaugés, verres de montre, etc...) sera plongée dans une solution sulfurique de bichromate de potassium à 10 %. On fait bouillir au minimum pendant deux heures. On agite fréquemment, déplace les pièces afin que tous les points de la surface soient dans le liquide. De plus pour les pipettes on aspire et refoule le liquide au moyen d'une poire réunie par un tube de caoutchouc.

On rince d'abord avec de l'eau ordinaire, puis avec de l'eau distillée. Cette eau aura été conservée dans un récipient traité préalablement comme nous venons de l'indiquer. Une fois le rinçage terminé on met à sécher dans une étuve sur du papier filtre. On conserve à l'abri de la poussière.

Le verre ainsi traité se laisse mouiller uniformément par l'eau. On a remarqué que la mouillabilité cessait fré-

quement au bout de quelques jours.

Sans pouvoir expliquer ce phénomène le professeur DEVAUX a proposé un moyen pour le corriger: il suffit de flamber le verre au - dessus d'un bec BUNSEN en promenant la surface destinée à être en contact avec le liquide, dans la flamme, pendant quelques secondes. On laisse refroidir à l'air et on remarque que l'eau adhère d'une façon absolument parfaite à la surface.

Après chaque mesure *l'anneau* doit être *flambé*. Il est aisé de comprendre que chaque fois qu'il y a eu arrachement, il entraîne avec lui un film de liquide qui l'alourdit plus ou moins. Si on ne le flambait pas, au moment où on ramènerait le vernier au zéro, l'horizontalité serait détruite. Si on omettait de la vérifier dans la lunette l'anneau étant plus lourd, le contact aurait lieu plus rapidement. De plus les gouttelettes accrochées autour de l'anneau, toucheraient la surface, alors que celui-ci en est encore éloigné, et, par capillarité, il serait attiré au contact du liquide.

L'action de la température quoique de moindre importance par rapport à celle des facteurs précédents doit être également l'objet d'une attention particulière. Il est préférable, d'opérer à température constante. Les mesures se faisant en général avec une précision de $1/10$ de dyne/cm., une variation de quelques dixièmes de degré serait une cause d'erreurs dans une telle approximation. En général, une variation de 1° introduit une différence de 2 à 3 dixièmes de dyne/cm.

b) *Importance de l'adsorption: Tension dynamique et tension statique.* — Plusieurs mesures successives effectuées dans les mêmes conditions, mais sans opérer dans des temps rigoureusement identiques montrent des divergences dans les résultats. On constate que la tension superficielle diminue au fur et à mesure qu'on augmente le temps

entre le moment où l'anneau arrive en contact avec la surface et celui de l'arrachement. Mais à un moment donné on arrive à une valeur stable même en augmentant le temps. C'est la *tension statique*. La *tension dynamique* est celle pour laquelle l'arrachement se fait immédiatement. On peut se demander les raisons de ce phénomène.

A chaque mesure on met en mouvement les molécules de la couche superficielle, qui pour s'organiser à nouveau demandent un temps plus ou moins long.

J. C. GHOSH et M. C. NATH (15) ont montré que des solutions aqueuses se comportent différemment à cet égard. Dans un premier groupe qui comprend les solutions vraies qu'ils désignent sous le terme de *moléculairement dispersées* on obtient instantanément la tension statique car l'équilibre est atteint immédiatement. Dans le deuxième groupe ils font rentrer les solutions qui à côté des molécules dispersées ont de petits agrégats de molécules en équilibre. Ce sont ces dernières qui s'organisent avec plus ou moins de lenteur. Pendant que la surface du liquide tend vers un équilibre, la tension superficielle baisse jusqu'à une limite. Le temps nécessaire pour obtenir une mesure satisfaisante varie de quelques minutes à plusieurs heures suivant le corps. Enfin, ils font un troisième groupe pour les solutions colloïdales, sans molécules dispersées. Ici, il est impossible d'avoir des résultats corrects car la tension superficielle varie irrégulièrement en fonction du temps.

DUBRISAY (14) montre que ces variations de la tension superficielle sont dues à des phénomènes d'adsorption. La composition au voisinage de la surface n'est pas la même que celle de la masse du liquide :

Soit une solution d'un corps A dans un liquide L et S la surface de séparation de la solution et d'un milieu fluide différent, soit liquide ou gazeux. GIBBS a supposé qu'au voi-

sinage de la couche de séparation devait exister une zone où les propriétés étaient différentes de celles de la masse du liquide, et où, en particulier, la concentration pouvait avoir une valeur plus grande ou plus petite.

Pour les substances qui élèvent la tension du solvant, la couche superficielle doit être moins riche que la masse du liquide. Le contraire arrive pour les substances qui abaissent la tension superficielle. Comme la tension superficielle dépend de la constitution de la couche libre, il est à prévoir que seules les substances qui abaissent la tension superficielle doivent exercer sur ce facteur une action notable.

Mais ces phénomènes d'adsorption ne sont pas nécessairement instantanés. Donc la tension superficielle est susceptible de varier depuis le moment où une surface libre a pris naissance jusqu'à celui où les phénomènes d'adsorption sont complètement achevés. C'est l'explication de ce que jusqu'à présent nous avons appelé *l'équilibre de la couche superficielle*.

c) *Rapport S/V*: LECOMTE DU NOÛY (28) a montré que la tension superficielle d'une solution colloïdale dépend du rapport $\frac{\text{Surface}}{\text{Volume}}$ ou S/V , de la surface totale de la solution au volume de celle-ci.

La valeur de la tension superficielle, en effet, est déterminée dans une certaine mesure par la concentration des molécules dans la couche superficielle. Si une même solution a des surfaces d'adsorption différentes, la concentration moléculaire sera différente et la tension superficielle variera donc.

Soit un cc. d'une solution colloïdale et n molécules de substance active pour ce centimètre cube. Les molécules

vont s'adsorber dans la couche superficielle. Supposons que la solution soit placée dans un récipient en forme de cube de un cm. de côté. La couche superficielle aura, par conséquent, 6 cm^2 puisque le cube a 6 faces.

Donc $S/V = 6$.

Si toutes les molécules sont adsorbées, par cm^2 nous aurons $\frac{n}{6}$ molécules.

Nous aurons comme tension superficielle

$$\sigma = X \text{ dynes.}$$

Si nous portons ce cc. de solution dans un autre récipient de 1 mm. de haut. 60 cm^2 de surface totale.

S/V devient égal à 60.

L'adsorption portera sur 60 cm^2 et par cm^2 nous aurons

$\frac{n}{60}$ molécules.

Ayant 10 fois moins de molécules par unité de surface, la tension superficielle varie aussi. Si le nombre de molécules reste grand par unité de volume par rapport à la surface, la tension superficielle varie peu; car il y a beaucoup de couches de molécules adsorbées les unes sur les autres. Si, au contraire, la surface s'accroît de telle sorte que les molécules ne sont adsorbées que sur une faible épaisseur, la tension superficielle varie avec de légères variations de surface.

Dans l'organisme, chez tous les êtres organisés, cellules et vaisseaux capillaires ont des dimensions telles que $S/V = 150.000$ environ.

Les protéines sont adsorbées en couches d'épaisseur d'une molécule. D'où rôle prépondérant du rapport S/V dans les échanges vitaux.

IV. - TECHNIQUE UTILISEE DANS NOS RECHERCHES

Nous appuyant sur les remarques de LECOMTE DU NOÛY, nous avons suivi à peu près pas à pas le mode opératoire qu'il indique dans son ouvrage: « Méthodes physiques en biologie et en médecine ».

Nous y ajouterons toutefois quelques modifications personnelles:

1° L'appareil est placé sur un support très stable à l'abri des poussières, trépidations, chocs ou variations brusques de température. Nous l'avons disposé de telle sorte que le cadran et la lunette soient à peu près au niveau de l'œil afin que l'opérateur ne soit pas gêné par des mouvements inutiles.

Afin que notre appareil soit à l'abri des poussières nous l'avions installé pendant un certain temps dans une chambre noire, très petite où on ne faisait rien d'autre que des mesures de tension superficielle. Il était également à l'abri de toute trépidation car la pièce était isolée du reste du laboratoire. Pour des raisons de commodité nous avons dû descendre l'appareil dans une autre salle plus spacieuse et nous l'avons alors protégé en tendant une moleskine qui l'abritait complètement.

2° Au moyen des vis calantes, on rend l'appareil horizontal, ce qu'on constate avec le niveau à bulle.

3° On met le liquide dans le récipient en se soumettant toujours aux règles de propreté énoncées plus haut. Pour cela notre verrerie était toujours lavée avec le mélange chromo-sulfurique suivant la technique de LECOMTE DU NOÛY. De plus, pour opérer toujours en avant $S/V = \text{cte.}$ nous avons employé chaque fois un ballon jaugé de 50 cc.

Ce volume était porté dans un cristalliseur en Pyrex de 100 cc. Nous avons toujours une série de récipients préparés à l'avance ayant tous les mêmes dimensions, afin d'opérer sur une même surface.

Le cristalliseur est placé sur le plateau mobile.

On plonge dans le liquide un thermomètre au $1/5^{\circ}$ de degré.

4° On sort l'anneau de sa boîte et après l'avoir flambé on l'accroche au bras qu'on libère.

5° On vérifie l'horizontalité du bras. Si elle n'est pas parfaite on la produit au moyen de la vis de torsion.

6° On amène l'anneau en contact avec la surface du liquide soit en abaissant l'appareil au moyen de la crémaillère, soit en soulevant le plateau mobile.

7° On fait une première détermination grossière en tournant à la main. On a ainsi la valeur de l'arrachement à peu de chose près.

8° On flambe l'anneau, le remet et l'amène à la surface. On le laisse ainsi plus ou moins longtemps pour donner au phénomène d'adsorption le temps de se terminer.

9° On tourne à la main lentement et régulièrement et on s'arrête 3 à 4 dynes avant l'arrachement. A ce moment-là on met le moteur en marche, en intercalant un rhéostat sur le circuit. On vérifie l'horizontalité jusqu'au moment où l'anneau en s'arrachant fait soulever brusquement le bras qui provoque un mouvement de bascule de la fourche. Le courant étant ainsi coupé on note la température et fait la lecture.

10° On recommence une deuxième mesure comme moyen de vérification. Les deux mesures ne sont comparables que si elles sont effectuées à la même température.

Nous avons réglé le rhéostat une fois pour toutes et de telle sorte que l'alidade tourne lentement. On a calculé

qu'au moment de l'arrachement le bras en se soulevant parcourt les 5 à 6 mm. qui le séparent de son arrêt en un temps inférieur à $1/20$, de seconde. Mais pendant ce trajet le circuit n'étant pas encore coupé, plus le moteur tournera vite, plus le vernier dépassera le vrai point indiquant la tension superficielle absolue. En effet, supposons que le zéro du vernier se déplace de $1/10$ de dyne par seconde et qu'il faille $1/20$ de seconde au bras pour parcourir son trajet avant la rupture du courant, nous aurons une erreur en excès de $1/200$ de dyne/cm ce qui est négligeable.

Mais si le vernier se déplace d'une dyne par seconde, l'erreur sera 10 fois plus forte, c'est-à-dire $1/20$ de dyne/cm. Or, le vernier est au $1/10$, l'erreur de lecture est donc $1/20$ de dyne/cm. Si on introduit une erreur de $1/20$ par suite de la vitesse trop forte du moteur, l'erreur sur le résultat devient $1/10$ de dyne/cm.

V. — URINES

A) HISTORIQUE.

La tension superficielle traitée par plusieurs auteurs et parfois d'une façon très vaste a été employée par quelques-uns d'entre eux comme procédé physique dans l'analyse des urines et même parfois comme indice de diagnose. Nous allons passer en revue quelques travaux faits à ce sujet.

1° *Tension dynamique et tension statique.* — TOMINAGA (36) en 1923 reprenant la question de tension dynamique et de tension statique constate en employant la méthode à l'anneau que l'urine normale atteint au plus après une heure l'abaissement maximum de tension superficielle.

Mais pratiquement il envisage la tension superficielle

statique comme pouvant être mesurée après 30'. car dans la seconde demi-heure, celle-ci baisse très peu. Il remarque également que la tension superficielle par stalagmométrie est supérieure d'environ 10 dynes/cm à la valeur statique obtenue par arrachement.

Pour GOIFFON (19) la tension superficielle de l'urine baisse aussi au fur et à mesure que la surface du liquide s'organise. En un quart d'heure il peut y avoir des différences de 54 à 46 dynes/cm.

2° *Variations de la tension superficielle chez un même sujet.* — Ivan Basilewitch (4) au cours d'importants travaux sur les urines constate que la tension superficielle d'une urine normale est peu inférieure à celle de l'eau mais qu'elle diminue beaucoup dans les cas pathologiques. Pour un même sujet la tension superficielle varie dans la journée. Le minimum est atteint le matin et dans l'après-midi. Les exercices physiques, le jeûne absolu, le manque d'eau, de même que son absorption trop abondante ont une influence. Le Docteur TAILLANDIER (35) donne des résultats de mesure de tension superficielle prise dans des conditions différentes. Il trouve que dans un mélange d'urine de 24 heures, les tensions superficielles varient suivant les sujets, bien qu'ils aient été soumis au même régime.

Bien mieux chez un même sujet la tension superficielle d'un mélange d'urine de 24 heures varie tous les jours.

Etudiant ensuite les variations de la tension superficielle à divers moments de la journée, il constate, à l'encontre d'Ivan BASILEWITCH, que le maximum de tension superficielle est atteint chez un sujet déterminé de 7 heures du matin à 12 h. 30 et de 15 h. 45 à 18 heures; le minimum étant obtenu pour l'émission du matin, sur une urine gardée de 23 heures à 7 heures.

3° Action des constituants de l'urine.

a) Constituants normaux.

BASILEWITCH (4) préparant une urine synthétique avec de l'eau distillée à laquelle il ajoutait dans des proportions connues les principaux éléments constituants de l'urine, mesura sa tension superficielle. Il a constaté que la tension superficielle était peu inférieure à celle de l'eau distillée.

La concentration moléculaire de l'urine n'a qu'une très faible importance sur sa tension superficielle. Pour BARD (3) les sels minéraux, le Cl Na entre autres, élèvent légèrement la tension superficielle mais jamais cette augmentation ne dépasse 1 à 3 dynes. Tandis que les sels minéraux l'augmentent les substances organiques l'abaissent. Mais il a prédominance de l'action de ces derniers composants de l'urine. L'abaissement peut atteindre 3 à 18 dynes/cm. Ce sont les sels et les acides biliaires qui sont le plus tensio-actifs. Mais d'autres corps agissent dans le même sens. En effet, la tension superficielle de l'urine est d'autant plus petite qu'il y a plus de substances extractives (créatinine, acide urique). Il faut cependant faire une restriction pour l'urée qui n'a presque pas d'action.

Un fort abaissement de la tension superficielle sera donc le signe de la présence de beaucoup de substances extractives dans l'urine. Il doit être considéré comme un indice de fonctionnement pathologique de l'organisme. On est ainsi amené à calculer la dépression de la constante capillaire:

$$\Delta = 100 - \frac{n}{N} 100$$

N = gouttes d'urine

n = gouttes d'eau.

Pour les urines normales Δ oscille entre 8 et 10 %.

Mais dans les cas pathologiques Δ augmente. Si on fait le rapport de la dépression capillaire de l'urine Δ par le poids en grammes des matières extractives E qu'elle contient, on obtient $\frac{\Delta}{E}$ qui en représente la dépression spécifique c'est-à-dire l'abaissement produit par chaque gramme de substances extractives.

Pour une urine normale la dépression spécifique est

$$\frac{\Delta}{E} = \frac{10}{5} = 2$$

(Puisque on compte 5 gr. environ de matières extractives dans l'urine).

Dans les cas pathologiques Δ augmente, mais $\frac{\Delta}{E}$ s'élève également.

L'élévation de ce rapport est l'indice de la présence d'un ou de plusieurs des éléments suivants: acétone, acides gras, produits provenant des putréfactions intestinales.

Dans le diabète acétonurique, néphrites, entérites, auto-intoxications.

$$\frac{\Delta}{E} > 2$$

b) *Constituants anormaux.* — BASILEWITCH (4) partant d'une urine normale à laquelle il ajoute des peptones obtient un abaissement de tension superficielle. Les mêmes résultats furent retrouvés par addition d'acides aminés (leucine, alanine) d'hémoglobine, d'acétone mais en quantité assez importante.

Des expériences multiples effectuées par divers auteurs, ne serait-ce que la réaction de HAY, nous montrent d'une façon nette l'influence primordiale des sels d'acides biliai-

res sur l'abaissement de la tension superficielle. Les glycocholates et taurocholates alcalins même à une très faible concentration 1/50.000^e donnent une dépression très marquée. Dans certains cas même, l'abaissement est proportionnel à la quantité.

Il est à noter que les acides biliaires ne sont pas tensio-actifs. DUBRISAY (14) a cherché à représenter la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration par la formule

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha c^{\frac{1}{n}} \quad \text{avec} \quad n > 1$$

Si on porte en abscisses $x = \log c$
et en ordonnées $y = \log (\sigma_0 - \sigma)$

On doit obtenir une droite de coefficient angulaire $1/n$. Les résultats ne sont pas toujours vérifiés et lorsqu'ils le sont à peu près, il s'agit encore de solutions diluées.

L'urine étant un mélange complexe et les corps qu'elle tient en solution ou en suspension étant eux aussi parfois non définis, la relation de DUBRISAY ne pourra s'appliquer.

Un corps bien connu et dont la proportion peut-être aisément déterminée, le Cl Na, pour BASILEWITCH active les propriétés tensio-actives des sels biliaires. Son action dénivelante est considérable et peut-être considérée comme la plus importante. D'autres substances moins bien dosables ou même insoupçonnées peuvent agir de la même façon ou inversement.

BRULÉ, NICAISE, GILBERT, DREYFUS (8) constatent que l'albumine n'influe pas sur la tension superficielle lorsqu'elle est en faible quantité, mais une urine fortement albuminée gêne la réaction de Hay. L'albumine en effet augmente la tension superficielle et contrebalance l'action inverse des sels biliaires. Il faudrait donc avant de faire la mesure tensiométrique, désalbuminer le liquide.

c) *Constituants étrangers*

Des corps tensio-actifs peuvent se trouver dans l'urine, apportés par les médicaments ou accidentellement si l'échantillon n'a pas été recueilli dans de bonnes conditions. Du thymol par exemple a pu être ajouté pour la conservation.

LABAT et CAMPLAN (25) ont proposé un moyen pour éliminer le thymol, source d'erreur. Si on sait qu'on a à faire à une urine thymolée, par traitement au noir animal, on peut enlever la presque totalité du thymol et obtenir ainsi des résultats corrects. Mais il ne faut pas oublier non plus que le noir animal retient également les autres substances tensio-actives.

Certains médicaments agissent, non pas, parce qu'ils sont éliminés par les urines, mais d'une façon indirecte en faisant apparaître des produits en quantité anormale dans les urines.

Ainsi, pour GOLDWASSER (20), l'atophan fait croître la proportion d'acide urique. Normalement l'élimination d'acide urique va de pair avec celle des substances tensio-actives. Après traitement à l'atophan, les substances actives sur la tension superficielle diminuent. Nous avons vu précédemment que l'acide urique fait partie de ces substances extractives, abaissant fortement la tension superficielle.

4° *Importance clinique de la tension superficielle des urines.*

Il serait erroné de penser que dans tous les cas où il y a chute de la tension superficielle des urines, on se trouve en présence d'une affection du foie et que la diminution est due aux sels d'acides biliaires. BASILEWITCH (4) a, en effet, constaté une dépression dans grand nombre d'autres cas.

La tension superficielle diminue au cours de quelques maladies infectieuses entre autres: pneumonie lobaire, typhus abdominal, grippe, scarlatine, rougeole, etc...

Elle baisse aussi dans les tumeurs cancéreuses des organes autres que le foie, dans quelques maladies du sang telle l'anémie pernicieuse; dans les cas graves de colites, surtout de colite ulcéreuse, appendicites aiguës, etc...

Le même auteur et le Docteur DMITROUK (4) étudiant les urines de sujets opérés notent que, dans 78 % des cas, après l'emploi de narcotiques et dans les premiers jours qui suivent l'opération, on remarque une diminution de la tension superficielle.

Ils ajoutent que ce doit être l'indice d'un ictère latent, ne devenant apparent que dans de rares cas.

En n'utilisant que des anesthésiques locaux, il n'y a pas de modifications de la tension superficielle.

BASILEWITCH et le Docteur TITARENKO (4) dans 72 % des cas, constatent un abaissement de la tension superficielle dans la tuberculose pulmonaire, mais seulement au stade terminal.

Enfin le Docteur POPEL et BASILEWITCH (4) remarquent que la tension superficielle reste normale dans la plupart des maladies de la peau. Elle ne baisse que dans le lupus vulgaris, lupus érythémateux, urticaire, psoriasis vulgaris.

B) RECHERCHES PERSONNELLES

Il serait fastidieux et souvent inutile de reprendre tous les travaux effectués sur la tension superficielle des urines. Nous nous sommes plutôt attachés à contrôler quelques points qui nous paraissaient plus importants et à en mettre d'autres en lumière.

C'est ainsi que nous avons porté nos efforts sur les urines normales en tenant compte du sexe et de l'âge et sur quelques urines pathologiques, en laissant systématiquement de côté les urines ictériques.

1° *Variations de la tension superficielle avec la température.* — La complexité de composition de l'urine, l'agencement et l'organisation des molécules superficielles pour arriver à un équilibre, étant si variables, le moindre déplacement d'air, choc ou trépidation détruisant cet équilibre nous avons été amenés à effectuer sur le même produit, plusieurs mesures. De plus nous voulions des résultats comparables, c'est-à-dire trouvés dans les mêmes conditions. Or une température unique, la même pour toutes les mesures, constante pendant la durée de l'opération était un point délicat à résoudre. Nous avons pensé tourner la difficulté en opérant à des températures variables et en déterminant comment variait la tension superficielle en fonction de la température.

Tout d'abord, il fallait trouver un moyen pratique de chauffage et le combiner de telle sorte que la température soit stable pendant toute la durée d'une mesure. Or la mesure est longue puisque nous avons vu plus haut qu'il fallait attendre parfois jusqu'à 30 minutes entre le moment de contact de l'anneau avec la surface libre et celui de l'arrachement. A côté du tensiomètre en ordre de marche, on place un réchaud électrique réuni au secteur. Sur le circuit on intercale une résistance à lampe, montée en série (1). Un ampèremètre indique l'intensité du courant.

(1) Les lampes sont montées en dérivation.

Sur le réchaud on met un récipient contenant de l'eau. On place alors l'urine à examiner, dans un deuxième réservoir qu'on plonge dans l'eau. Nous aurons ainsi un thermostat. Un thermomètre indique la température aux divers moments de l'expérience. Par tâtonnements successifs, on arrive à trouver quel est le nombre de lampes nécessaires pour maintenir stable une température déterminée. On chauffe donc jusqu'à N degrés, puis on supprime autant de lampes qu'on le juge indispensable. A ce moment seulement, et tandis que la résistance chauffante suffit pour maintenir N degrés, on amène l'anneau en contact avec la surface libre. Après avoir attendu un nombre de minutes suffisant pour que l'équilibre des molécules s'établisse, on fait la mesure.

Nous avons ainsi la tension superficielle à N°. On répète la même expérience à des degrés différents. En opérant ainsi sur des urines, nous avons obtenu les résultats inscrits dans le tableau suivant:

Tensions superficielles en dynes/cm	Températures en degrés centigrades
52 d	17°3
51,2	21°4
50,5	26°
49,4	29°4
48,5	34°4
47,7	39°2
46,9	42°4
46	45°9
45,3	49°9

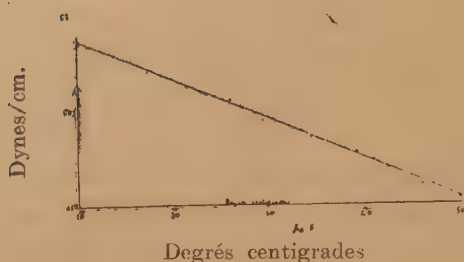


FIG. B.

Le tableau et la courbe montrent bien que la tension superficielle est une fonction linéaire de la température. La formule résumant cette variation est :

$$\sigma = 55.8 - 0.21 t$$

2° *Action des vapeurs sur la mesure.* — Nous avons été amenés à constater l'action de certaines vapeurs sur la tension superficielle des urines d'une façon toute fortuite.

Alors que nous étudions la tension superficielle des urines de sujets normaux, nous constatons au cours de la journée, en opérant dans les mêmes conditions et sur le même échantillon d'urine, une chute brusque de la tension superficielle qui pouvait aller jusqu'à 10 dynes/cm. Nous avons pensé aussitôt à l'action possible de vapeurs émises par certains liquides volatils du laboratoire. En même temps que nous, deux de nos camarades poursuivaient dans le même laboratoire des recherches qui exigeaient à un moment donné l'emploi de l'éther ordinaire. Cette quantité d'éther était pourtant bien faible puisque nous ne percevions aucune odeur au moment de nos mesures.

Nous fîmes alors l'expérience suivante que nous répétions à plusieurs reprises et qui nous donna toujours les mêmes résultats. En opérant sur le même échantillon d'urine, dont nous mesurions la tension superficielle dans le laboratoire

bien aéré, nous débouchions après la mesure, un flacon d'éther dans le coin le plus éloigné du laboratoire par rapport à notre appareil. Peu après, nous constatons un abaissement de la tension superficielle de l'urine. Mais, en aérant à nouveau et largement le laboratoire, l'urine reprenait sa tension superficielle normale. Un échantillon entre autres, nous donna les résultats suivants:

Températures	Temps	Tension superficielle en dynes/cm.
18°		59,6
	Emission de vapeurs immédiatement	57,1
»		57,9
»		58,7
»		58,9
»		59
»		59,3
»		59,4
»	45' après	59,6

Alors même que nous n'avions perçu aucune odeur, le tensiomètre plus sensible décelait la présence de vapeurs tensio-actives dans l'atmosphère. La très faible proportion des vapeurs qui peut se dissoudre à la surface libre du liquide examiné est donc suffisante pour modifier la tension superficielle. Nous signalons surtout ce fait, pour montrer à la fois l'extrême sensibilité du tensiomètre pour la recherche possible de traces de vapeurs tensio-actives dans une atmosphère confinée et aussi pour insister à nouveau

sur les précautions rigoureuses à prendre dans la détermination de cette constante physique.

3°) *Variation de la tension superficielle avec le temps. Tensions dynamique et statique.* -- Nous avons vu précédemment que la tension statique seule exacte demandait pour s'établir un temps plus ou moins long. Nous avons étudié les variations de la tension superficielle à partir du moment où on fait l'arrachement immédiatement et celui où la tension est stable.

Nous avons trouvé pour une même urine, les résultats suivants :

Temps	Tension superficielle en dynes/cm.	Température
40"	50,3	23°2
1'40"	48,9	23°9
2'10"	48,4	23°6
3'40"	47,7	23°6
15'20"	44,8	23°6
20'	44,6	23°6
23'	44,6	23°6

La courbe représentative de ces variations est donnée page ci-contre.

Des expériences analogues entreprises sur des échantillons différents d'urines de sujets normaux, ont montré que l'abaissement maximum de la tension superficielle est atteint dans un temps variant, suivant les urines, de quelques minutes à une heure. Pratiquement, on attendra, pour effectuer une mesure 30' au plus et on pourra considérer les résultats comme étant l'expression de la tension statique.

Une fois la tension statique obtenue et le temps nécessaire pour l'obtenir entre le moment où on pose l'anneau à la surface et l'arrachement déterminé, si on continue à

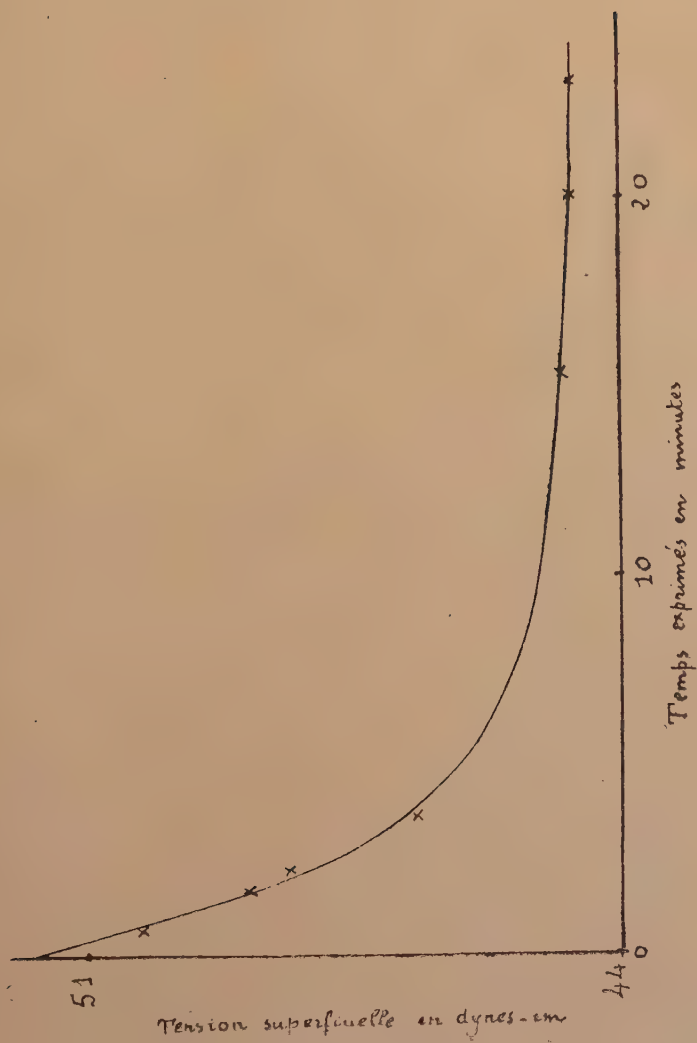


FIG. 6

augmenter les temps, on trouve toujours des résultats sinon identiques, du moins sensiblement les mêmes.

Ainsi, opérant à 20° la même urine nous a donné au bout de :

10'	55 d. 65
12'	55 d. 7

4° *Variations de la tension superficielle à l'émission :*

Au moment de l'émission l'urine peut être considérée comme un liquide vivant, mais à l'instant même où elle entre en contact avec l'air elle est probablement le siège de transformations, de modifications chimiques et physiques. Le refroidissement même, peut être une cause de changements.

Si nous mesurons la tension superficielle d'une urine après l'émission et que nous répétions les mesures toujours à la même température, nous obtenons les résultats inscrits dans le tableau suivant:

Temps attendu après l'émission	Tension superficielle de l'échantillon En dynes/cm.
15'	46 d. 4
22'	46 d. 6
30'	46 d. 9
37'	47 d. 2
52'	47 d. 1
1 h. 22'	46 d. 9
2 h. 30'	46 d. 5
3 h.	46 d. 4
4 h. 30'	46 d. 3
5 h. 20'	46 d. 3

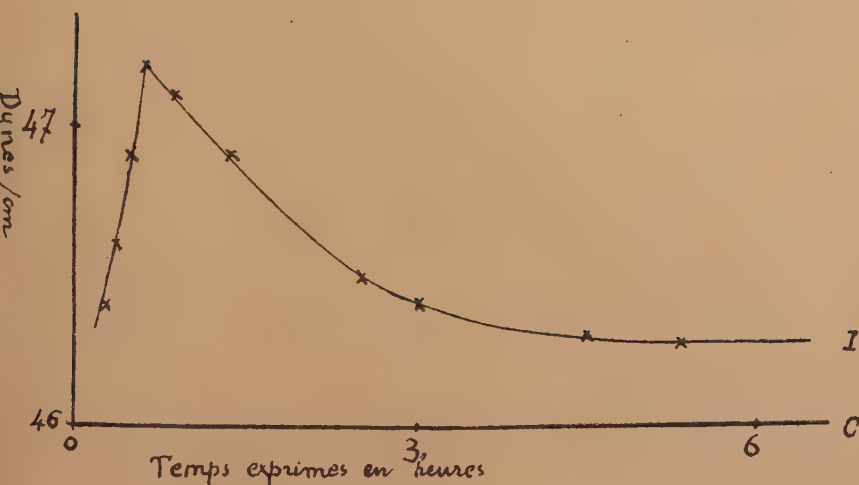


FIG. 7

Nous constatons en examinant le graphique qu'il y a existence d'un maximum au bout d'une demi-heure environ. Le maximum se maintient un certain temps, puis il y a à nouveau abaissement de la tension superficielle, qui donne alors une valeur égale à celle de la tension à l'émission. Cette valeur paraît se stabiliser tout au moins pendant quelques heures.

Cependant, avec un autre échantillon, nous avons obtenu un accroissement de la tension superficielle avec maximum au bout de 3 h. 35. Il se maintient alors, et nous trouvons la même valeur au bout de 25 h. 50.

Temps attendu après
l'émission

Tension superficielle
de l'échantillon
en dynes/cm.

Immédiatement	36
4' après	36,7
7' »	37
14' »	37,55
36' »	38,65
1 h. 00' »	39,3
1 h. 30' »	40,7
2 h. »	41,9
2 h. 2' »	41,8
3 h. 35' »	42,3
25 h. 50' »	42,3

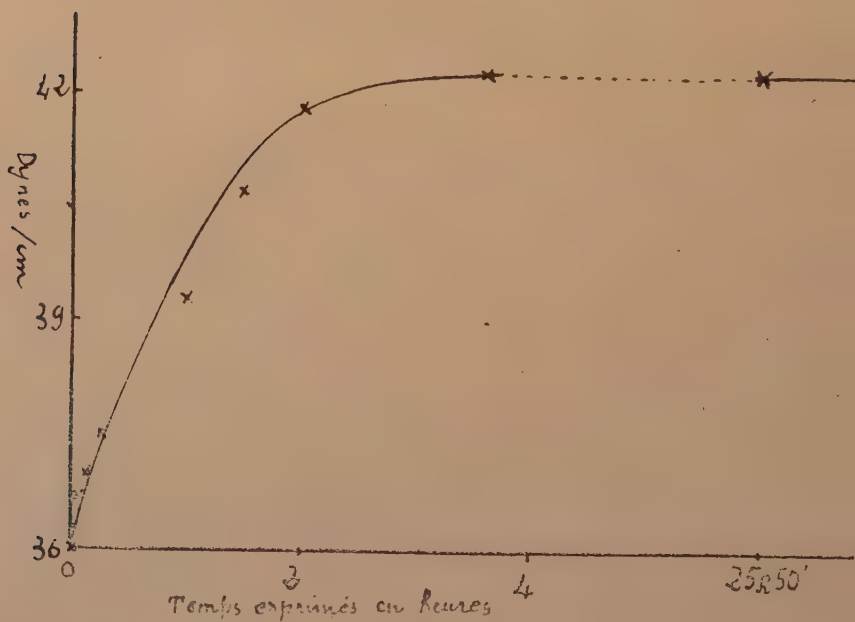


FIG. 8

Enfin, d'autres échantillons nous ont donné des courbes différentes. Cela tient sans doute à la complexité de l'urine, aux corps tensio-actifs, positifs et négatifs qu'elle renferme et qui s'organisent plus ou moins lentement. Cependant, nous avons constaté une valeur stable dans un temps variant de 2 heures à 5 heures après l'émission.

Chez un même sujet, la tension superficielle des urines varie avec chaque émission. Ainsi, deux émissions de la même personne donnent pour celle du matin, 46 d. 9, et pour celle du soir, 52 d. 7 à la même température..

Chez un autre sujet, nous avons obtenu les résultats suivants :

<u>Dynes/cm.</u>	<u>heure de l'émission</u>
54,2	10 h.
59,6	15 h.
58,5	19 h. 15

5°) *Action de la concentration.* — Nous avons vu précédemment que la concentration moléculaire de l'urine n'avait qu'une très faible importance sur la tension superficielle. Les expériences entreprises par nous à ce sujet, confirment bien l'opinion émise. Nous avons pris deux urines ayant des tensions superficielles à peu près identiques à la même température, et dont nous avons déterminé la concentration moléculaire.

1er échantillon, T.S. 53 dynes/cm. à 20°

2e échantillon, T.S. 52,7 dynes/cm. à 20°

Nous avons déterminé leurs points cryoscopiques soit — 2°11 et — 1°35.

Nous pouvons calculer la concentration moléculaire par

la loi de Raoult: des quantités équimoléculaires de différentes substances dissoutes dans le même solvant abaissent le Δ de la même quantité

$$\Delta = B \frac{c}{m}$$

c = concentration de la sol. en gr. par lit.

m = poids moléculaire du corps dissous.

$$\text{d'où } n = \frac{c}{m}$$

(c = nombre de mol. gr. par litre).

$$\Delta = Bn$$

B est la Cte caractéristique du solvant et représente l'abaissement cryoscopique déterminé par une molécule-gr. dissoute dans un litre.

Pour l'urine, le solvant est l'eau, donc $B = 1,85$.

La concentration moléculaire est :

$$n = \frac{\Delta}{1,85}$$

Pour les urines 1 et 2, on a donc :

$$n = 1,14 \text{ mol. gr.}$$

$$n' = 0,729 \text{ mol. gr.}$$

Ces résultats montrent bien que des urines de concentrations moléculaires différentes variant presque du simple au double ont néanmoins des tensions superficielles égales.

Inversement, nous avons pris des urines ayant même concentration moléculaire, et avons déterminé les tensions superficielles.

$$\Delta = 0,61 \text{ pour les deux urines.}$$

$$n = 0,329.$$

Or, la mesure de la tension superficielle a donné:

Urine 1 = 55,3 dynes/cm. à 20°.

Urine 2 = 57,5 dynes/cm. à 20°.

De même pour deux nouveaux échantillons nous avons obtenu :

$$\Delta = - 1^{\circ}23$$

$$n = 0,664$$

Or les tensions superficielles étaient :

Urine 1 = 54 dynes/cm. à 20°

Urine 2 = 45 dynes/cm. à 20°

Ainsi à des concentrations moléculaires égales correspondent des tensions superficielles très différentes. Ceci vérifie amplement l'opinion émise plus haut à savoir qu'il n'y a aucune relation entre la concentration moléculaire et la tension superficielle des urines, du moins entre certaines limites. Nous sommes donc obligés d'admettre que la propriété tensio-active dépend de la nature des corps.

6° *Tension superficielle des urines normales.*

Comme il est difficile de se procurer des urines de sujets sains de tout âge, nous avons été obligés de nous restreindre à trois groupes de sujets. Aussi dans cette partie de notre travail nous ne traiterons que des urines de sujets normaux de 20 à 25 ans, en nous occupant seulement de l'influence du sexe sur la tension superficielle, et des urines de garçons de 5 à 12 ans. Pour plus de commodité, nous grouperons nos résultats en tableaux dans lesquels nous mettrons en même temps que la tension superficielle des urines examinées, quelques-unes de leurs caractéristiques physiques et chimiques.

Urines de sujets normaux de 20 à 25 ans

	Tension superficielle en dynes/cm. à 20°	Densité à 15°	pH	Résistivité en ohms/cm. à 20°	Acidité de titration en cc. NaOH n/10	Azote (formol) en gr. N par l	Azote total en gr. N par l.	Urée en gr. par l	Phosphates en gr. de P ₂ O ₅ par l	Chlorures en gr. Cl Na par l
M. H.	52.8, 58.1/	1.020 1.024	5.5 6.3	44.1 41	320 210	0.61 0.64	9.8 9.51	18.2 18.1	1.20 0.97	11.8 13.7
M. N.	50.1 50.2 53.	1.026 1.026 1.028	5.5 5.5 5.5	48 39.5 44	630 490 530	0.92 0.95 1.16	16.77 18.2	30.1 25.8 31.1	2.63 1.82 1.94	7.5 10.1 8.9
Mlle E.	44.3 45.7 48.2 51.3 51.5 52.6	1.015 1.014 1.019 1.014 1.017 1.022	5.6 5.4 6.4 5.8 6.1	62.4 57.9 43.3 48.2	270 240 200 175 270 240	0.51 0.35 0.35 0.35 0.45 0.48	6.22 8.4 8.4 5.5 7.7 8.5	13 10.7 13.1 9 13.7 18.3	0.59 0.83 1.02 0.70	5.7 8.1 10.2 8.3
Mlle G.	53.7	1.024	6.1	30.5	320	0.66	11.1	20.8	1.57	14.6
Mlle J.	54.1	1.025	6.2	37.5	280	0.91	12.6	23.4	1.2	13.2

Urines de garçons

	Tension superficielle en dy./cm. à 20°	D ₁₅	pH	Résistivité en ohms/cm. à 20°	Point cryoscopique
P. Q.	60.3 65.2	1.016	6.7 7.6	46.9 45.3	— 1°42
D. R.	58.9	1.013	8.4	62.3	— 1°
R. N.	56 56.8 59	1.030 1.026 1.024	5.5 7.9 8.2	53.1 36 35.2	— 2°30 — 2°31 — 2°13
H. G.	58.1	1.030	6.1	34.3	— 2°41

Pour étudier les relations possibles de la tension superficielle avec les divers constituants de l'urine nous avons en même temps pratiqué sur les divers échantillons toute une série de déterminations physiques et chimiques, en utilisant les procédés classiques d'analyse. C'est ainsi que nous avons pris le pH, densité, résistivité, viscosité, indice de réfraction, point cryoscopique; dosé l'acidité de titration, l'azote (formol) l'urée, l'azote total, les phosphates, chlorures, pesé le résidu fixe, les sels minéraux, les matières organiques.

Lorsqu'on compare la tension superficielle obtenue pour les divers échantillons d'urine avec les teneurs des constituants de l'urine examinée on ne trouve pas de relations bien caractérisées entre eux. Peut-être pourrait-on faire une remarque à propos du pH. Il semble que la tension superficielle suit la variation du pH. En première approximation on peut dire que la tension superficielle croît avec le pH ainsi que le montrent les quelques résultats suivants:

Urine de 24 h.	Tension superficielle	pH
M. H.	52 d. 8	5,5
	58 d. 1	6,3
Mlle E.	44 d. 3	5,6
	51 d. 3	5,8
	51 d. 5	5,8
	52 d. 6	6,1
R. N.	56 d.	5,5
	56 d. 8	7,9
	58 d.	8,2

Ces résultats montrent encore qu'il y a une différence nette entre la tension superficielle des hommes et celle des femmes.

En effet, la tension superficielle des urines masculines varie de

50,1 à 58,1 dynes/cm.

alors que les urines féminines voient leur tension superficielle varier entre 44,3 et 54,1 dynes/cm.

Chez les enfants on note des tensions superficielles relativement élevées puisqu'elles varient dans les cas examinés de 56 à 65,2 dynes/cm.

La tension superficielle est donc plus élevée chez l'homme que chez la femme. Le maximum est atteint avec les enfants.

En ce qui concerne les urines d'un même sujet soumis à un régime alimentaire mixte on voit que la tension superficielle peut varier avec les urines de 24 heures d'un jour à l'autre ainsi pour

M. H.	25 février 1935	52,8 dynes/cm
	11 mars 1935	58,1 dynes/cm

De même on peut faire la même observation avec les urines de jeunes filles. Ainsi les urines de 24 h. de

Mlle E.	18 janvier 1935	52,6 dynes/cm.
	25 janvier 1935	51,5 »
	29 janvier 1935	44,3 »
	1 ^{er} février	48,2 »
	9 février	51,3 »
	11 mai	45,7 »

7° *Tension superficielle des urines pathologiques.*

On connaît la difficulté pour un pharmacien ne fréquentant pas normalement des hôpitaux de se procurer des échantillons d'urines. Malgré toute l'obligeance de plusieurs chefs de Service des hospices de Montpellier, nous avons éprouvé d'assez grandes difficultés d'abord pour prélever des urines de 24 heures chez certains malades et ensuite pour suivre le même malade. Des négligences de services interrompaient nos recherches et nous obligeaient à recommencer nos expériences sans pouvoir jamais arriver à suivre convenablement un malade donné. Aussi les résultats que nous donnons dans ce chapitre sont-ils incomplets et par suite insuffisants pour tirer des conclusions nettes. Nous ne pouvons que regretter cet état de choses, l'insuffisance de cette étude ne dépendant pas de notre volonté.

Néanmoins nous avons essayé de grouper les malades en types pathologiques en nous inspirant de la classification donnée par AMANN (32).

	Tension superficielle en dynes/cm. à 20°	pH	Densité à 15°
MALADIE HEREDITAIRE	52.7	5.6	1.015
C. C., 5 ans. Reliquat de paralysie infantile d'origine hérédo-syphilitique	56.8 57.9 58.2 63.6	6.5 6.7 5.9 7.2	1.015 1.018 1.015 1.012
MALADIES ATROPHIQUES	54.6	6.3	1.007
G., 45 ans, Maladie de Recklinghausen	57.5	5.4	1.006
L. U., 15 ans, plaie tuberculeuse, cachexie.	55.3 56.5	5.2 5.7	1.008 1.008
MALADIES INFECTIEUSES	55.8	7.2	1.025
Chroniques. — P. C., 17 ans, ostéo- myélite ancienne du tibia et de l'hu- mérus.	56.2	7.1	1.023
Aiguës. — B. B., 45 ans, polyarthro- pathie, poussées aiguës.	54.4	5.6	1.016
M. M., 9 ans, tumeur du rein droit	49. 51.7	6.2 6.3	1.020 1.017
Mlle L., colibacillose rénale.	45	4.8	1.017
ARTHRITISME	50.5	5.1	1.026
L., vieillard. Insuffisance cardiaque. asthme, arthrite			
MALADIES CARDIAQUES	57.3	5.5	1.011
D., vieillard cardiorénal			
D., vieillard, athérome aortique Bronchite chronique	58.5	6.8	1.009
AFFECTIONS CHIRURGICALES	56.6	—	1.017
R., luxation congénitale de la hanche	57.7 58.5 58.7	6.8 6.2 —	1.017 1.017 —
R. P., 12 ans. Appendicite chronique, 2 jours après l'intervention	53	5.9	1.026
P. Q., 15 ans. Accident. Avant l'intervention Après	65.2 59.2 59.5	7.6 6.3 5.7	1.016 1.020 1.025

Même en tenant compte des observations faites plus haut, il nous semble pourtant que de ce tableau on peut dégager quelques faits principaux. C'est ainsi que la tension superficielle des urines d'enfants malades, surtout ceux atteints de maladies infectieuses aiguës diminue. Ainsi chez M. M..., nous trouvons 49 dynes/cm. et 51,7, valeurs au-dessous du chiffre inférieur trouvé pour les enfants sains.

Au contraire, dans les maladies héréditaires et affections chirurgicales la tension superficielle se maintient dans les limites normales.

En ce qui concerne les adultes nous nous contenterons de signaler quelques faits isolés mais curieux. Chez deux cardiaques dont les urines ont des densités relativement faibles, on constate des tensions superficielles assez élevées.

Par contre chez une colibacillaire rénale dont l'urine avait un pH nettement acide (pH 4,8), la tension superficielle est une des plus faibles que nous ayons observé.

Enfin, signalons encore chez un enfant accidenté dont la tension superficielle était avant l'intervention 65 d. 2, qu'on voit cette tension superficielle après l'opération descendre à 59 d. 2. L'anesthésie ayant été faite à l'éther nous pensons que ce soit là, la cause de l'abaissement très net de la tension superficielle.

CHAPITRE II

VISCOSITE

I. — GENERALITES

1° *Définition.* — La viscosité est la résistance de frottement qui s'oppose au déplacement des molécules les unes par rapport aux autres. Cette définition s'applique aux corps solides, liquides et gazeux. La fluidité est l'inverse de la viscosité.

2° *Unité.* — Considérons deux plans de molécules (fig. 9)

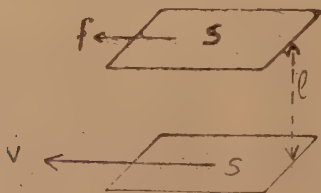


FIG. 9

de surface S , situés à une distance l l'un par rapport à l'autre. Un plan se déplaçant communique à l'autre une force d'entraînement f , proportionnelle à la vitesse V de déplacement relatif et inversement proportionnel à l :

$$f = \eta v \frac{S}{l}$$

En outre f dépend d'un coefficient η caractéristique du fluide considéré. Ce coefficient de viscosité absolue ou coefficient de frottement intérieur s'exprime en dynes par cm^2 , les surfaces étant à un cm . de distance et la surface mobile ayant une vitesse de un cm . par seconde.

Au lieu de déterminer le coefficient de viscosité absolue on mesure la viscosité relative du liquide par rapport à l'eau.

II. — METHODE DE MESURE DE LA VISCOSITE ÉCOULEMENT DES LIQUIDES A TRAVERS UN CAPILLAIRE

POISEUILLE étudiant l'écoulement des liquides dans les tubes étroits, a donné la relation suivante:

$$Q = \frac{\pi P r^4 t}{8 l \eta}$$

Q = Volume du liquide qui s'écoule.

P = Pression qui provoque l'écoulement.

r = petit rayon du capillaire.

t = temps en secondes.

l = longueur du tube.

η = viscosité en valeur absolue.

La quantité de liquide écoulé est proportionnelle à la quatrième puissance du rayon du tube, inversement proportionnelle au coefficient de viscosité. Cependant, cette relation n'est vérifiée que pour des valeurs de P comprises entre certaines limites.

Si la pression est due uniquement à une différence de niveau

$$P = h \delta g$$

h = hauteur.

δ = densité du liquide

g = constante de gravitation.

Pour un même appareil Q , r , l , h , g sont constants.

$$\frac{\pi}{8} = 0,393$$

d'où en désignant tous ces termes par la constante K il vient

$$\eta = K \delta l$$

De nombreux viscosimètres de principes très divers sont employés dans les mesures de viscosités. Deux d'entre eux, basés sur l'écoulement des liquides à travers les capillaires, sont employés au laboratoire. Ce sont le viscosimètre d'OSWALD et le viscosimètre de Baume.

1° *Viscosimètre d'Oswald.* — Il comprend deux récipients sphériques placés à des niveaux différents et réunis par un tube ayant une portion capillaire.

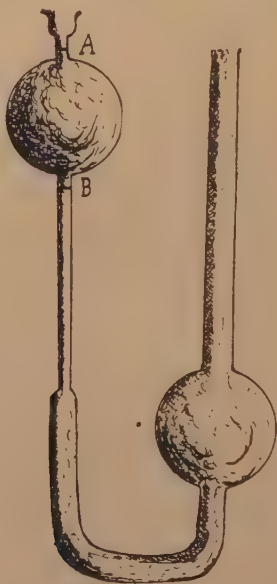


FIG. 10

On remplit la boule inférieure et en aspirant on fait monter l'eau au repère situé au-dessus de l'ampoule supérieure. On note le temps mis par le liquide pour s'écouler de

l'ampoule entre ces deux repères. On répète la même opération avec l'eau distillée; on a ainsi une viscosité relative.

$$\eta = \frac{t}{t_1} \delta$$

η = viscosité relative.

t = temps mis par le liquide pour s'écouler.

t_1 = temps mis par un même volume d'eau pour s'écouler.

La pression qui provoque l'écoulement étant trop faible, la loi de Poiseuille ne s'applique plus. Le temps d'écoulement n'est pas rigoureusement proportionnel à la viscosité. Au niveau des élargissements, il se produit des tourbillons qui faussent le régime d'écoulement. D'où résultats peu précis.

2° *Viscosimètre de Baume*. — On mesure le temps d'écoulement d'un liquide dans un tube capillaire sous l'influence de la pesanteur.

a) Description. — Il se compose (fig. 11).

1° D'un tube viscosimétrique permettant les déterminations en valeurs absolues. Le liquide s'écoule d'une boule A au travers d'un capillaire terminé à sa partie inférieure par un tube de plus grand diamètre portant un repère c. De part et d'autre de l'ampoule sont tracés deux repères a et b.

Ce tube plonge dans un tube à essai contenant le liquide.

Le tube viscosimétrique est fixé dans un bouchon de caoutchouc. Un deuxième trou permet le passage d'un tube en T. La branche verticale sert à placer un thermomètre qu'on retient par une couronne de caoutchouc. La branche horizontale sert à maintenir la pression interne en équilibre avec la pression atmosphérique, ce qui est possible, car entre le thermomètre et le tube vertical existe une colonne d'air. On réalise ainsi une fermeture non hermétique.

2° D'une jaquette thermostatique munie d'un réfrigérant à reflux permettant de réaliser une température constante. Cette température est obtenue par ébullition de liquides divers, de points d'ébullitions exactement connus.

3° D'un chronographe au $1/5^{\text{e}}$ de seconde.

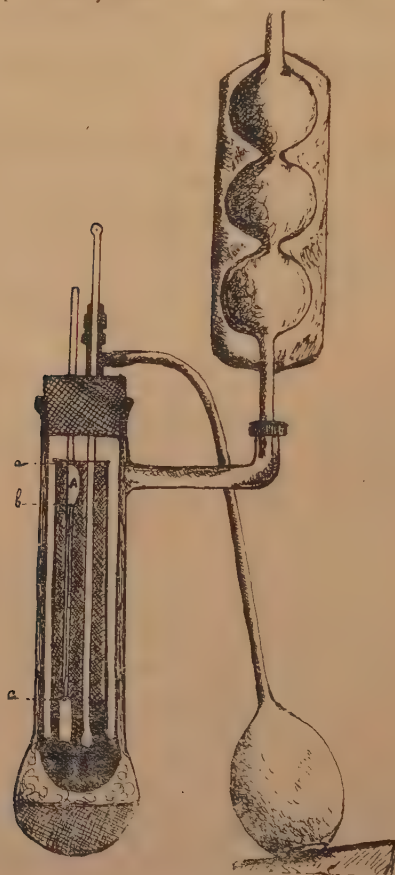


FIG. 11

b) *Mode d'emploi.* — Le tube viscosimétrique est nettoyé avec soin, puis séché. On nettoye de même le tube à essai. Dans la jaquette thermostatique on met un liquide de point

d'ébullition connu. On ajoute quelques perles de verre. On monte le réfrigérant. Dans le tube de laboratoire on place quelques cc. du liquide. On le laisse glisser dans le réservoir intérieur de la jaquette. Malgré ce, on peut en mettant un peu brusquement le tube à essai, briser le fond et même la jaquette; aussi, pour amortir les chocs, on met dans la petite capacité de la jaquette un peu de mercure. On a de plus l'avantage, d'égaliser la température. On bouche en ayant soin de placer bien verticalement le tube viscosimétrique et de régler sa hauteur, de telle sorte, que le niveau du liquide affleure exactement au trait de repère *c*. On met également le thermomètre. On fait bouillir le liquide de la jaquette. Les vapeurs se répartissent dans le manchon thermostatique, donnant ainsi une température stable. Dans le réfrigérant, elles se condensent. On laisse bouillir 20'. A ce moment on place une poire de caoutchouc sur la branche horizontale du tube en T. Par compression, on fait monter le liquide dans le tube viscosimétrique, un peu au-dessus du trait de repère supérieur *a*. On enlève la poire pour opérer à la pression atmosphérique et surveille la descente du liquide. Quand il passe au niveau de *a*, on déclenche le chronomètre. On l'arrête, lorsque le ménisque passe au trait de repère *b*. On note le temps et la température.

La viscosité absolue est donnée par la formule:

$$\eta = k \delta t$$

k = Cte de l'appareil donné dans le procès-verbal d'établissement.

δ = densité du liquide à la température de l'expérience.

t, = temps d'écoulement entre *a* et *b*.

3° *Fluidité Barbey*. — Le degré Barbey, est le volume en cm³ qui s'écoule à travers un capillaire donné, pendant une heure, la température et la pression hydrostatique restant constantes. Une relation simple existe entre la fluidité F,

la viscosité η et la densité du liquide à la même température:

$$F = \frac{48,5 \delta}{\eta}$$

en remplaçant η par sa valeur .

$$F = \frac{48,5 \delta}{k \partial t} \text{ ou } \frac{48,5}{kt}$$

Mais k est une constante, d'où:

$$\frac{48,5}{k} = K_0 = C^{\text{te}}$$

$$\text{donc } F = \frac{K_0}{t}$$

K et K_0 sont donnés sur le procès-verbal d'étalonnage des appareils.

4° *Degré Engler*: Ce degré correspond au rapport du temps d'écoulement de 200 cc. d'un liquide à une température T , au temps d'écoulement de la même quantité d'eau à une même température.

Plusieurs relations existent entre la viscosité absolue η et le degré Engler E .

a) Formule d'Ubbelohde

$$\eta = (0,073185 E - \frac{0,0631}{E}) \delta$$

b) Formules de Mises:

$$1^{\circ} E = 11,58 \eta + \frac{0,077}{\eta} \text{ pour les grandes viscosités.}$$

$$2^{\circ} E = 0,940 + 5,79 \eta + 17,8 \eta^2 \text{ pour les faibles viscosités.}$$

Cependant les formules de Mises ne tenant pas compte de la densité sont à déconseiller.

On peut également exprimer le degré Engler par rapport à la fluidité Barbey par l'expression suivante:

$$F = \frac{662}{E} \cdot \frac{0,864}{E}$$

C'est la formule de Robert.

Le viscosimètre de Baume a été utilisé par nous, dans toutes nos déterminations de viscosité à température constante et nous avons suivi dans nos mesures la technique que nous avons exposée plus haut.

III. — URINES

?

A) HISTORIQUE. — Si la tension superficielle des urines a suscité chez divers auteurs un travail abondant, il n'en a pas été de même pour la viscosité, au sujet de laquelle nous n'avons trouvé que peu de détails. Au cours de notre bibliographie nous avons rencontré pas mal de travaux sur la viscosité des liquides de l'organisme normaux et pathologiques, du sang en particulier.

SILVERMAN et ROSEVEARE (33), en 1932, donnent une formule reliant la viscosité et la tension superficielle.

$$\gamma^{\frac{1}{4}} = A \frac{1}{\eta} B$$

γ = tension superficielle.

η = viscosité.

A et B = constantes caractéristiques du liquide.

Ces auteurs ont pu vérifier cette équation pour un grand

nombre de liquides. Pour l'eau, les résultats ont été probants.

BARD (3) donne comme valeur, à la viscosité de l'urine des sujets normaux, 1,24 centipoises, lorsque celle de l'eau est l'unité.

RONCHESE (32) signale une viscosité peu élevée dans les cas d'atrophies, anémies, cachexies. Par contre, sa valeur croît dans les pyélites, cystites, dans les cas d'auto-intoxication, dans les maladies du foie. Chez les arthritiques et dans les maladies infectieuses ce coefficient est encore élevé.

B) RESULTATS PERSONNELS.

1° *Variations de la viscosité de l'urine avec la température.* — Le corps que nous avons employé comme liquide thermostatique est l'éther sulfurique dont le point d'ébullition est 34°5 à la pression de 760 mm. Cependant, comme la pression atmosphérique était variable nous n'obtenions pas des températures égales dans toutes nos manipulations.

Pour obvier à cet inconvénient, nous avons étudié les variations de la viscosité avec la température, de quelques liquides entre 20 et 45° (urines, solution aqueuse de ClNa à 8 p. 1.000 et solutions d'ovalbumine de concentrations diverses dans l'eau chlorurée). Nous avons obtenu les résultats inscrits dans le tableau, page 65.

Dans ce tableau nous ne donnons les valeurs de viscosité que pour une seule urine, d'autres échantillons nous ayant donné des valeurs qui, portées sur un graphique nous permettaient d'obtenir des courbes exactement parallèles et très rapprochées.

Urine		ClNa 8 gr. par litre		Ovalbumine 1 gr. par litre		Ovalbumine 2 gr. 5 par litre		Ovalbumine 5 gr. par litre	
températ.	viscosité en milliboises	températ.	viscosité en milliboises	températ.	viscosité en milliboises	températ.	viscosité en milliboises	températ.	viscosité en milliboises
19°	10,5	18°6	10,6	21°5	10,53	20°	10,4	18°1	10,86
26°	9,2	26°5	9,02	30°	8,6	24°3	9,42	20°5	10,5
29°5	8,53	35°5	7,66	35°	7,8	34°4	7,85	25°5	9,4
31°2	8,3	38°5	7,26	43°5	6,73	38°2	7,45	31°5	8,5
34°2	7,85	42°	6,85	47°7	6,4	43°	6,86	35°5	7,94
36°	7,54	45°5	6,44	—	—	—	—	40°8	7,3
41°	6,95	—	—	—	—	—	—	46°4	6,6
44°	6,64	—	—	—	—	—	—	—	—
46°	6,4	—	—	—	—	—	—	—	—

Calcul de l'erreur. — L'erreur sur la viscosité est donnée par la formule:

$$\frac{\Delta \eta}{\eta} = \frac{\Delta \delta}{\delta} + \frac{\Delta t}{t}$$

Nous apprécions les densités à une unité près de la 3^e décimale. Sur t l'erreur est 1/5 de seconde. Calculons l'erreur sur les deux valeurs extrêmes de viscosité pour le Cl Na par exemple.

Premier cas $\frac{\Delta \eta}{\eta} = \frac{1}{1004} + \frac{0,20}{80}$

$\frac{\Delta \eta}{\eta}$ sensiblement égal à $\frac{0,35}{100}$

$\eta = 10,6 \pm 0,04$

Deuxieme cas $\frac{\Delta \eta}{\eta} = \frac{1}{998} + \frac{0,20}{52}$

Sensiblement égal à $\frac{0,6}{100}$

$\eta = 6,85 \pm 0,04$.

Nous apprécions donc, à la deuxième décimale près.

Portons les résultats précédents sur un graphique:

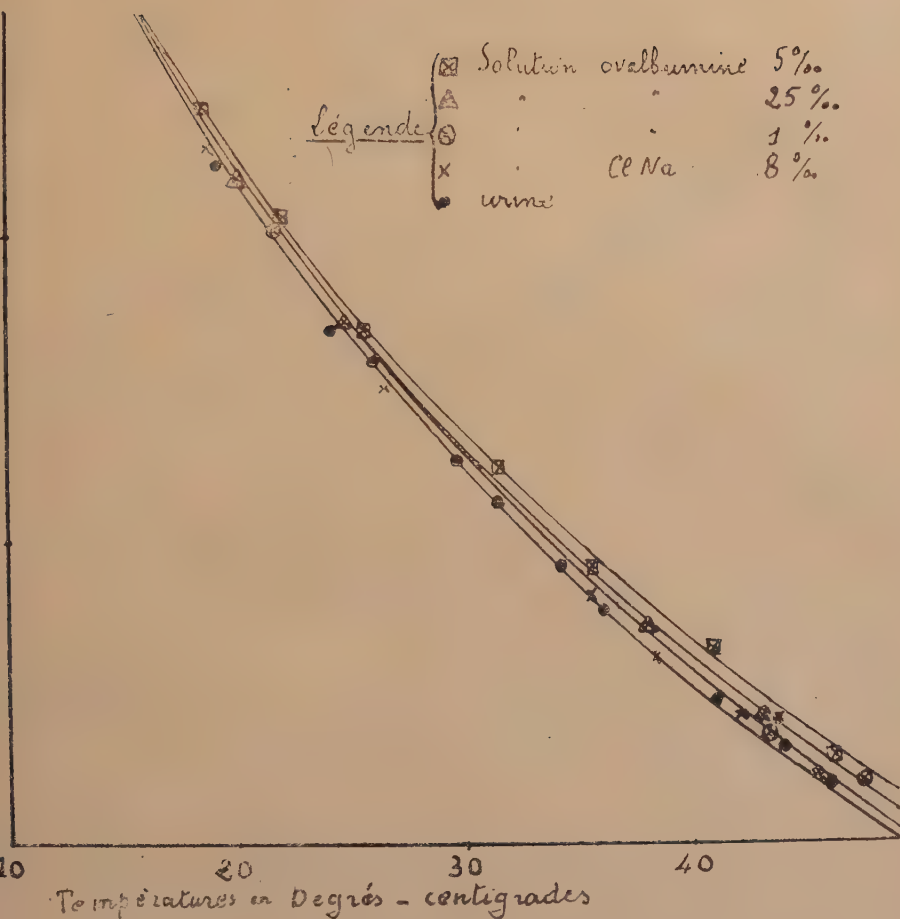


FIG. 12

Ces courbes nous montrent d'abord que pour l'urine étudiées les viscosités sont celles de la solution de Cl Na à 8 p. 1.000.

Les viscosités de l'urine et de la solution chlorurée décroissent plus rapidement quand la température augmente que celles des solutions albumineuses.

Nous avons ensuite calculé les logarithmes des viscosités et tracé les courbes en portant en ordonnées les logarithmes et en abscisses les températures.

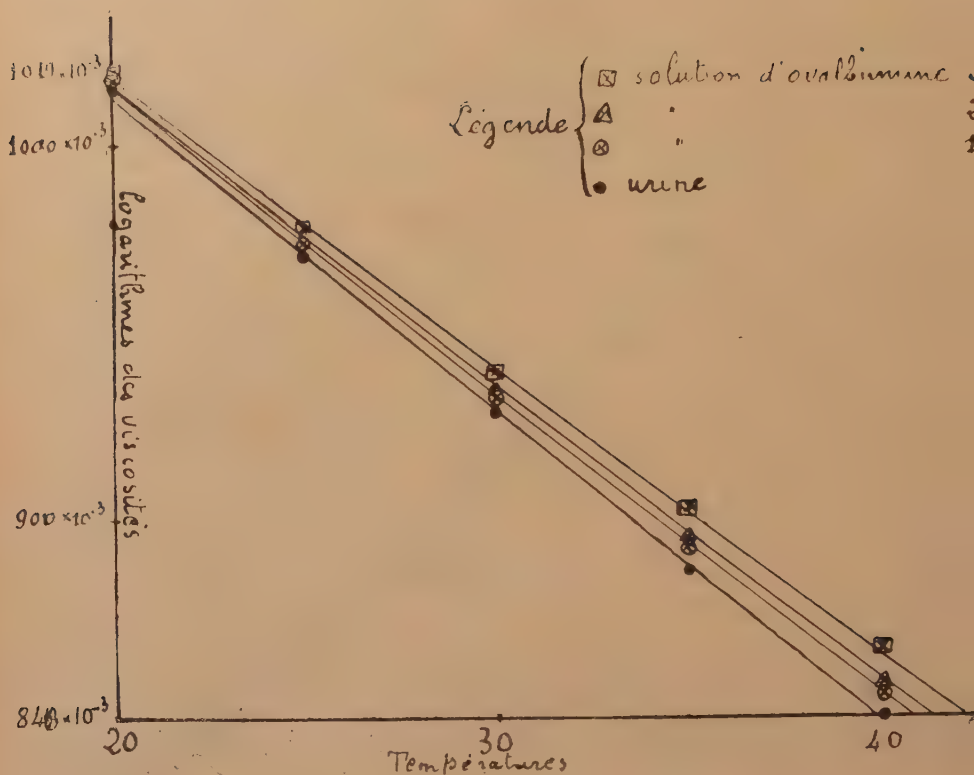


FIG. 13

Ces résultats nous montrent qu'entre 20 et 40° le logarithme de la viscosité varie linéairement avec la température. Nous pouvons établir la relation permettant de ramener la viscosité des urines à une température déterminée (35° par exemple).

Pour les urines et la solution ClNa 8 p. 1.000:

$$\log \eta_{35} = \log \eta_t + 0,0082 (t - 35)$$

Pour la solution d'ovalbumine à 1 p. 1.000:

$$\log \eta_{35} = \log \eta_t + 0,0079 (t - 35)$$

Avec la solution d'ovalbumine à 2,5 p. 1.000:

$$\log \eta_{35} = \log \eta_t + 0,0078 (t - 35)$$

Enfin la solution d'ovalbumine à 5 p. 1.000 donne:

$$\log \eta_{35} = \log \eta_t + 0,0075 (t - 35)$$

Remarquons tout de suite que le coefficient angulaire de la droite représentative des urines normales et de la solution de ClNa est légèrement supérieur à celui des solutions albumineuses. Pour ces dernières on constate que ce même coefficient angulaire diminue au fur et à mesure que le taux d'albumine augmente.

2° *Viscosité des urines normales.* — Sur les urines de trois sujets de 25 ans, et de deux enfants, nous avons pu déterminer les résultats suivants:

	Viscosité à 35° en millipoises	densité à 15°	Résistivité à 20° en ohms/cm.	Cl. Na en gr. par l	Urée en gr. par l
M. H.	7.87 8.20	1.020 1.024	44.1 41	11.8 13.7	18.2 18.1
M. R.	8.40 8.51	1.026 1.028	39.5 44	10.1 8.9	25.8 31.4
Mlle E.	7.95 8.26 8.26 8.50 8.72	1.014 1.013 1.019 1.015 1.028	57.9 48.2 43.3 62.4 31.8	8.1 8.3 10.2 5.7 13.2	10.7 9 13.1 13 23.6
P. Q.	8.7	1.020	47.6	—	—
R. N.	8.76	1.030	53.1	—	—

En étudiant ce tableau, nous trouvons de légères différences, dans les résultats de viscosités entre les urines de jeunes gens, celles de jeunes filles et d'enfants. Chez les

jeunes gens nous notons une valeur minimum de 7,87 millipoises tandis que la valeur maximum atteint 8,51 millipoises.

Chez une jeune fille, nous trouvons comme résultats extrêmes 7,95 et 8,72 millipoises.

Pour deux enfants P. C. et R. N. en convalescence, après opération d'appendicite, que nous avons considérés comme sains, puisqu'ils allaient quitter l'hôpital et n'avaient aucune maladie déclarée, nous avons obtenu 8,76 et 8,7 millipoises. La viscosité est donc légèrement plus élevée chez les enfants que chez les jeunes filles et chez ces dernières que chez les jeunes gens.

Nous avons cherché, alors, s'il n'y avait pas de relations possibles, entre η_{35} et d'autres déterminations physiques ou chimiques. Mais nous n'avons pu trouver aucun rapport, sauf toutefois au sujet de la densité qui, dans la plupart des cas, semble varier dans le même sens que la viscosité, pour un même sujet.

3° Viscosité des Urines pathologiques

Nous avons étudié également les variations de la viscosité d'urines de sujets malades. Nous avons trouvé les résultats inscrits dans le tableau page ci-après.

Il semble ici, à l'inverse de ce qui s'était produit pour les urines de sujets normaux, qu'il y a une plus grande homogénéité dans les résultats. Pour un même sujet, en effet, l'écart entre les deux valeurs extrêmes est moins grand. Alors que dans une urine normale de Mlle E., nous avons trouvé 0,77 milipoise d'amplitude, ici la différence maximum est de 0,24 chez C.C. Il semble donc, que la viscosité caractérise l'urine d'un même sujet. Est-elle en rapport aussi avec la nature la maladie?

	η à 35 en millipoises	densité à 15°
C. C., 5 ans. Hérédo-syphilis.	7.71 7.87 7.95 7.95	1.018 1.012 1.015 1.015
L. V., 15 ans, plaie tuberculeuse. Cachexie	7.95 8.03	1.008 1.008
P. C. 15 ans. Ostéomyélite ancienne	8.34 8.4	1.023 1.025
H. M., 8 ans. Tumeur rénale	8.1	1.020
D., vieillard, cardo-rénal.	7.95	1.011
B., athérome aortique	7.87	1.009
R., 5 ans. Luxation congénitale de la hanche	7.72 7.95	1.017 1.017
P. Q.	8.7	1.020

Dans un cas d'hérédo-syphilis, chez un enfant C.C. les résultats sont nettement inférieurs d'environ une millipoise, à ceux trouvés pour les enfants normaux.

Chez L.V. η reste toujours bas, tout en étant cependant un peu supérieur aux résultats précédents. Pour deux vieillards, D. et B., atteints de maladies cardiaques, la viscosité est encore faible. Nous la voyons ensuite remonter dans un cas d'infection chronique par ostéomyélite chez P.C. et dans un cas de tumeur rénale chez la fillette M.M.

IV. — ETUDE DE LA VISCOSITE DE SOLUTIONS ALBUMINEUSES

A) *Variation de la viscosité du sérum sanguin par LECOMTE du NOÛY.* — L'étude de LECOMTE du NOÛY, sur la variation de la viscosité du sérum sanguin, en fonction de la température et de l'hydratation de ses protéines, nous a donné l'idée de faire un rapprochement avec les urines albumi-

neuses. Aussi dans ce chapitre nous étudierons, la viscosité des solutions aqueuses d'albumine, pour mieux nous rendre compte de l'influence de ce constituant anormal des urines, sur la viscosité de celles-ci.

LECOMTE du NOÛY (30), abandonnant le viscosimètre de Baume à cause des difficultés pour opérer sur des suspensions colloïdales qui obstruent les capillaires et pour faire les mesures à température variable, a construit un appareil très sensible et de nettoyage facile.

Un disque en rotation, est placé au-dessous et à une certaine distance d'un disque identique, parallèle, immobile, soutenu par un fil de torsion. Ces deux disques sont plongés dans le milieu à examiner, le disque mobile étant doué d'une vitesse uniforme, le disque supérieur tourne d'un certain angle α dépendant à une constante près, de la viscosité du milieu.

Voici les résultats qu'il a obtenus: la courbe représentative des variations des viscosités du sérum sanguin présente un minimum absolu vers 57° . Cette valeur minimum reste parfois constante entre 56° et 58° . A partir de 58 à 59° , elle est suivie d'une augmentation de la viscosité qui croît rapidement. A partir de 62° , l'accroissement est encore plus rapide. LECOMTE du NOÛY observe donc deux phases: l'une qu'il appelle préparatoire, s'arrête entre 56 et 58° ; l'autre commence à ces températures et aboutit à la coagulation.

EINSTEIN a établi, théoriquement, que la viscosité d'une solution vraie, ou d'une suspension, est fonction linéaire du volume de la substance dispersée par unité de volume du solvant.

$$\eta = 1 + 2,5 \varphi$$

η = Viscosité spécifique de la solution.

φ = Volume occupé par la substance dispersée, exprimé en fraction du volume total de la solution.

Une autre formule, approchée de la précédente donne d'une façon un peu différente, la valeur de φ :

$$\eta = \frac{1 + 0,5 \varphi}{(1 + \varphi)^2}$$

Mais ces relations ne sont exactes, que si la fraction du volume total occupé par les particules, est très petite, c'est-à-dire si les solutions sont très diluées.

Il faut aussi que les particules soient rigides et exactement sphériques. Pour des concentrations quelconques, la formule de KUNITZ rend mieux compte des faits expérimentaux:

$$\eta = \frac{1 + 0,5}{(1 - \varphi)^4}$$

LECOMTE DU NOÛY, admet, avec EINSTEIN et KUNITZ, que la viscosité d'un sol, ne dépend pas de la dimension des particules en suspension, mais du rapport du volume de la phase dispersée V à la phase liquide v et que l'équation de KUNITZ, s'applique à toutes les concentrations, même dans le cas de colloïdes hydrophiles. Il pense donc, pouvoir appliquer les formules précitées au sérum et déterminer le degré d'hydratation de ses protéines, au moment de l'augmentation de la viscosité. Le rapport V/v du volume de la phase dispersée à la phase liquide augmente. Donc c'est le volume V de la phase dispersée qui augmente aux dépens

de celui de la phase liquide v. Ceci montre qu'il y a hydratation des particules.

B) VARIATIONS DE LA VISCOSITÉ DE SOLUTIONS ALBUMINEUSES
AVEC LA TEMPÉRATURE.

Dès le début de ces recherches, nous avons constaté un fait assez curieux, à savoir que la teneur en albumine des urines, ne faisait pas varier la viscosité de celles-ci à la température de 35°. Nous nous sommes demandés si à des températures plus élevées, nous n'obtiendrions pas de différences. Pour examiner ce point de vue, nous avons dû modifier le viscosimètre de Baume de la façon suivante:

Nous avons pensé à un moyen très simple, qui aurait consisté à mettre le viscosimètre dans un thermostat contenant plusieurs litres d'eau portée à l'ébullition. Le refroidissement suffisamment lent, nous aurait peut-être permis de faire nos mesures à des températures ne variant que très peu, et nous aurions pu avoir des résultats assez satisfaisants. Mais, nous nous sommes heurtés à une énorme difficulté. C'est que notre sol. d'albumine ne peut être assimilé à une solution. Nous aurions eu une coagulation immédiate en plongeant le tube dans l'eau bouillante. Le coagulum est insoluble, même à des températures inférieures au point de coagulation. D'où, impossibilité d'opérer de la sorte. Conservant notre idée de nous servir d'un bac, pouvant contenir plusieurs litres d'eau, comme thermostat, il a fallu chercher un moyen pratique d'élever graduellement la température, de la maintenir fixe quelques minutes, pour permettre à la solution albumineuse et au tube viscométrique, de prendre une température stable et de faire la mesure.

Afin d'avoir un chauffage lent et facilement réglable, nous nous sommes décidés à employer une résistance électrique. Ce ne fut pas aussi facile que nous l'imaginions tout d'abord.

Un fil métallique traversé par un courant, est le siège, comme on sait, d'un dégagement de chaleur. Prenant donc un fil de maillechort, nous l'avons roulé en spire, et mis dans un gros tube à essai plein d'huile. Nous avons placé ce tube jusqu'à 1 cm. du bord, dans l'eau du bac; puis, nous avons réuni les deux extrémités de notre résistance, au secteur, en intercalant un rhéostat. L'huile devait empêcher les courts-circuits et permettre le rayonnement de la chaleur dans l'eau. Il n'en fut pas ainsi; la température de l'huile augmentait sans cesse et celle de l'eau ne variait sensiblement pas, malgré l'agitation. La différence de température devint telle, à un moment donné, que le tube de verre fut brisé. L'expérience était concluante. Nous avons essayé de remplacer l'huile par de l'eau. Le résultat fut le même. Il fallut donc chercher un autre moyen. C'est alors que nous eûmes l'idée de fabriquer une résistance analogue au thermo-plongeur qu'on trouve dans le commerce.

1° *Appareil.* — Autour d'un tube de verre de 1 cm. de diamètre, nous avons enroulé de l'amiante. Sur cette couche isolante, nous avons ensuite disposé en spirale, un fil de maillechort, dont une extrémité avait été au préalable, passée dans l'intérieur du tube. Nous avons ainsi, côte à côte, les deux pôles. Une deuxième couche d'amiante était alors disposée très régulièrement, de façon à obtenir un cylindre parfaitement isolé ne pouvant entrer que difficilement dans un tube métallique fermé hermétiquement à une extrémité.

Nous avons garni les deux pôles de la résistance, de perles isolantes, de façon qu'il n'y ait pas court-circuit entre eux, ni avec la paroi de la bougie chauffante. Une pareille résistance, montée en série avec une résistance à lampes (1),

(1) Les lampes sont montées en déviation.

nous a permis d'obtenir toutes les températures comprises entre la température ambiante et 85° environ.

Voici le schéma de notre appareil (fig. 14) :

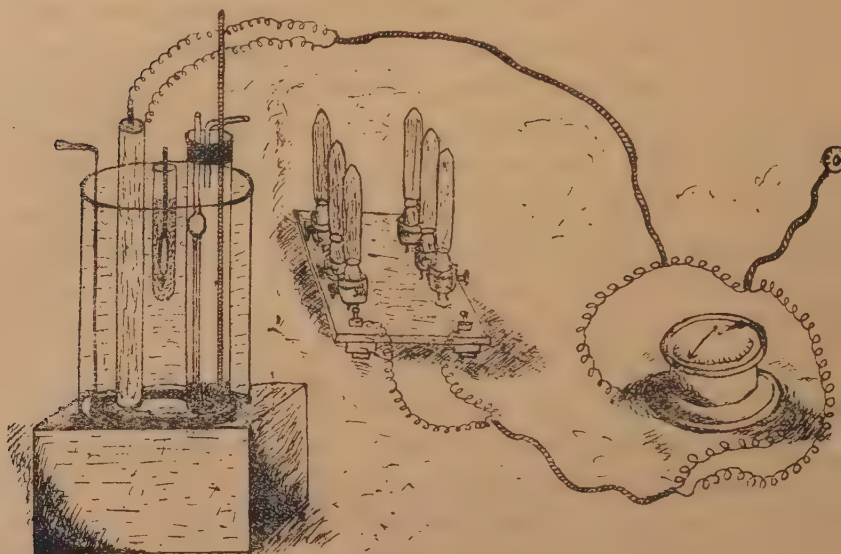


Fig. 14

Un bac pouvant contenir 4 litres d'eau environ. Dans ce récipient, on place la résistance chauffante. Le tube viscosimétrique est engagé dans un bouchon percé de 3 trous, fermant un gros tube de Pyrex. Dans le deuxième trou est placé un thermomètre au $\frac{1}{5}$ de degré. Le troisième sert de passage à un tube de verre permettant d'avoir toujours une pression égale à la pression atmosphérique.

2° *Mode opératoire.* — 1° Quelques cc. de solution étaient mis dans le tube de Pyrex, et, le tube viscosimétrique disposé de telle sorte qu'il soit vertical, et que le liquide affleure au trait de repère le plus bas.

2° Le thermomètre est placé parallèlement au tube, la

cuvette de mercure plongeant entièrement dans le liquide.

3° On dispose alors le tout dans le thermostat, de telle sorte que le niveau de l'eau dépasse le trait de repère le plus élevé, afin d'avoir une température uniforme dans toute la partie du tube viscosimétrique, susceptible de renfermer du liquide pour une détermination.

4° On met en place la bougie chauffante, qu'on monte en série, avec une résistance à 6 lampes.

Sur le circuit, on intercale un ampèremètre.

5° Entre la bougie et le viscosimètre, on dispose un gros tube à essai dans lequel nous mettons le même liquide que celui dont on détermine la viscosité, afin d'en mesurer la densité aux diverses températures. Nous nous sommes servis dans toutes nos manipulations, d'un densimètre ordinaire gradué de 950 à 1.020.

6° Au moyen d'une poire en caoutchouc, on aspire le liquide un peu au-dessus du trait de repère supérieur. On enlève la poire et, au moment où le ménisque passe au niveau du trait, on déclanche le chronomètre. On surveille l'écoulement et on arrête le chronomètre au moment du passage du liquide au deuxième trait. On note le temps, la température, la densité.

7° On recommence l'expérience après une attente de 5 minutes environ. On doit trouver des temps égaux au $1/5^e$ de seconde près.

8° On ferme le circuit et on fait monter la température de quelques degrés. On prend soin d'agiter constamment. A cet effet, nous avons fait fabriquer un agitateur de cuivre de forme spéciale. A un manche rigide est soudée une lame de cuivre, de même forme que notre vase, mais ayant 1/2 cm. de moins sur les bords. Une encoche pratiquée au milieu, laisse passer librement les 3 tubes contenus dans le bac. Les mouvements d'ascension et de descente de l'agi-

tateur permettent un brassage de la masse et, par conséquent, un égalisation parfaite de la température.

9° On supprime quelques lampes, de façon à avoir une intensité telle que la température demeure fixe pendant 15 à 20 minutes. L'expérience seule permet de juger le nombre de lampes nécessaires pour maintenir une température donnée. On agite toujours. Au bout de 20 minutes environ, on fait une mesure en se conformant aux indications précédentes. On lit à nouveau: temps, température, densité.

3° *Difficultés rencontrées au cours de nos manipulations.*

Les solutions d'albumine, très altérables, étaient rapidement envahies par des filaments qui bouchaient le capillaire, si on omettait de filtrer convenablement la liqueur.

Lorsqu'on arrivait dans les parages de la coagulation, il se formait très souvent de gros débris gélatineux qui montaient dans le viscosimètre, et retardaient l'écoulement. Il fallait alors nettoyer le tube: à cet effet, nous utilisons une solution de bichromate de potasse en milieu sulfurique. Après plusieurs rinçages avec l'eau ordinaire, puis distillée, et ensuite avec la solution d'albumine, nous recommençons nos mesures. Souvent aussi, il se formait à la surface de la solution, une mousse qui, lorsqu'on aspirait le liquide, s'accrochait aux parois du capillaire et lors de l'écoulement, avait l'apparence de minuscules bulles d'air qui adhéraient fortement aux parois et retrécissaient le capillaire, retardant ainsi l'écoulement.

Il fallait donc opérer avec beaucoup de minutie et, avant de considérer un résultat comme exact, nous faisons 3 déterminations. Nous ne gardions le résultat, que si les 3 mesures donnaient des temps égaux à $1/5^e$ de seconde près. Sinon, il fallait alors procéder au nettoyage de l'appareil, avant de poursuivre les expériences.

4° *Mesures.* — Nous avons mesuré les variations de vis-

cosité d'une solution de ClNa à 8 p. 1.000 et successivement les viscosités de solution d'ovalbumine à des titres divers, dans la solution chlorurée à 8 p. 1.000.

Ces résultats, comme ceux donnés précédemment, sont connus à la deuxième décimale près, et ont été déterminés à l'aide d'un viscosimètre dont la constante est $1,32 \times 10^{-4}$

I. — Solution d'ovalbumine à 1 gr. par litre

Températures en degrés centigrades	Temps d'écou- lement en secondes	Densité	Viscosités en millipoises
21°5	79''4	1.005	10.53
30°	65''	1.002	8.6
35°	59''	1.000	7.8
43°5	51''	0.999	6.73
47°7	48''5	0.998	6.4
56°3	40''6	0.992	5.3
61°	39''2	0.990	5.12
64°2	37''5	0.989	4.9
70°3	36''	0.986	4.68
76°	35''	0.983	4.54
80°5	34''5	0.981	4.46
81°7	34''4	0.980	4.45
82°4	34''4	0.980	4.44
84°1	33''8	0.980	4.4

11. — *Solution d'ovalbumine à 2,5 gr. par litre*

Températures en degrés centigrades	Temps d'écoule- ment en secondes	Densités	Viscosités en millipoises
20°	78''4	1.005	10.4
24°3	71''2	1.003	9.42
34°4	59''5	1.001	7.85
38°2	56''5	1.000	7.45
43°	52''	0.999	6.86
50°	46''4	0.997	6.1
55°	42''	0.993	5.50
62°	39''	0.991	5.1
64°6	38''	0.989	5.
66°3	37''5	0.988	4.9
70°	36''	0.986	4.7
76°1	35''	0.983	4.52
77°	34''	0.982	4.4
77°5	34''	0.981	4.4
78°	34''2	0.981	4.42

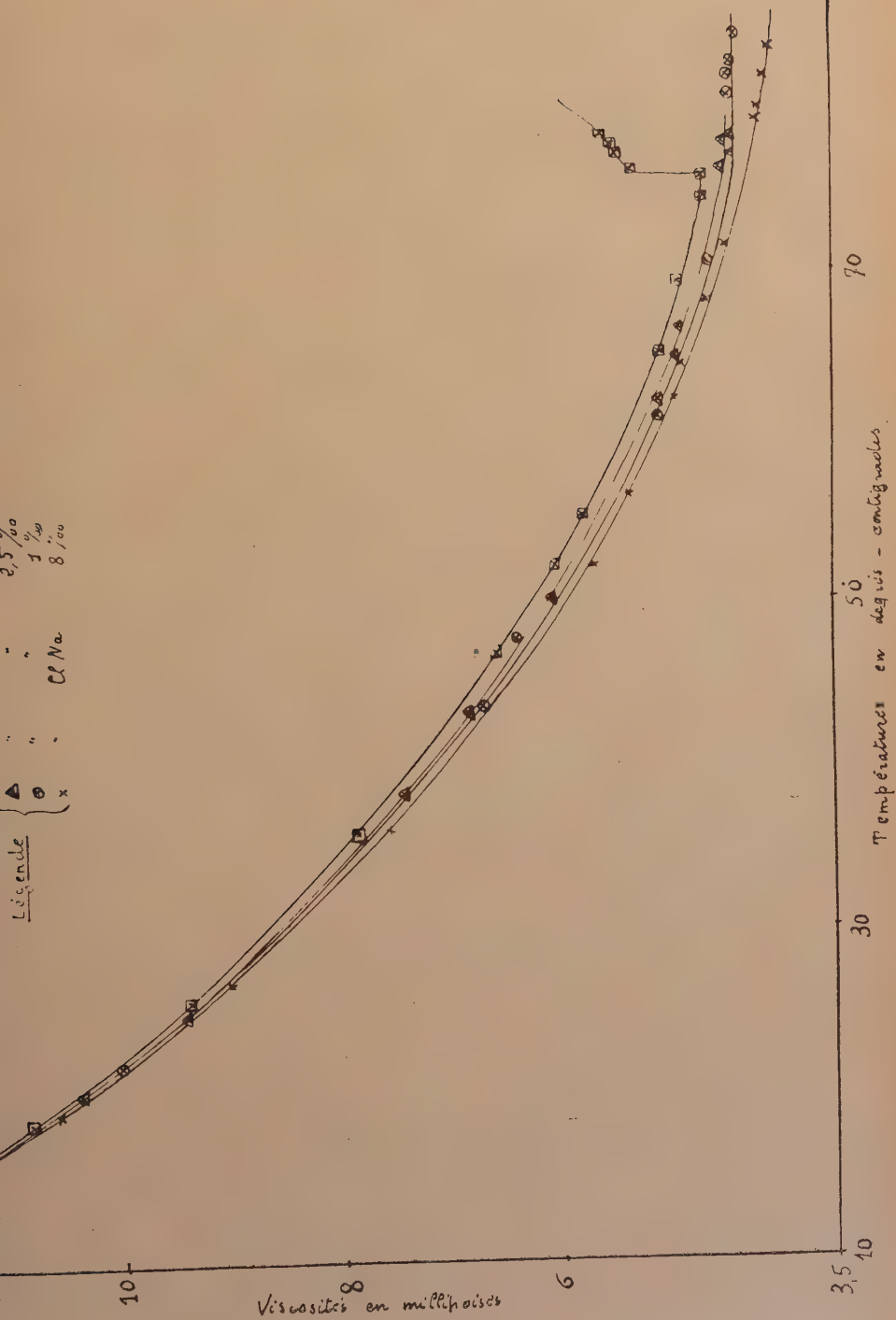
III — *Solution d'ovalbumine à 5 gr. par litre*

Températures en degrés centigrades	Temps d'écou- lement en secondes	Densités	Viscosités en millipoises
18°1	81''8	1.006	10.86
20°5	79''	1.005	10.48
25°5	71''	1.004	9.4
31°5	64''2	1.002	8.5
35°5	59''4	1.000	7.84
40°8	55''4	0.999	7.3
46°4	50''2	0.997	6.6
52°	46''6	0.996	6.
55°	44''	0.993	5.76
65°	38''8	0.989	5.1
69°2	37''8	0.987	4.92
74°3	36''	0.984	4.67
75°5	36''	0.984	4.67
76°	41''2	0.984	5.35
77°	41''8	0.983	5.42
77°2	42''	0.983	5.45
77°8	42''5	0.982	5.5

IV. — *Solution de Cl Na à 8 gr. par litre*

Températures en degrés centigrades	Temps d'écoule- ment en secondes	densité	K.	Viscosités en millipoises
18°6	80''	1.004	1.32×10^{-4}	10.6
26°5	68''2	1.003		9.02
35°5	58''1	1.000		7.66
38°5	55''	1.000		7.26
42°	52''	0.998		6.85
45°5	49''	0.997		6.44
52°	43''5	0.995		5.71
56°2	41''	0.994		5.37
62°2	38''	0.991		4.97
68°	35''6	0.987		4.63
71°4	34''4	0.986		4.47
73°	34''	0.985		4.42
74°5	33''	0.985		4.3
79°3	33''	0.980		4.36
79°8	32''6	0.980		4.22
81°5	32''2	0.979		4.1
83°	31''6	0.979		4.1

2,5 / 100
 1 / 100
 8 / 100
 " " " Cl Na
 Légende { Δ $\circ$ x



5° *Interprétation des résultats.* — Nous constatons, en étudiant les courbes, que pour des températures assez basses, les viscosités des solutions de ClNa et d'ovalbumine sont assez voisines. Au fur et à mesure que la température s'élève, la différence s'accroît. Elle paraît surtout marquée entre 50 et 65°. Ce fait semblerait indiquer que la température marque son influence sur les solutions albumineuses, suivant la concentration.

Pour la solution à 5 p. 1.000, nous avons un palier entre 74 et 75°5, ce qui correspond à un début de coagulation; puis à partir de 76°, la coagulation est plus poussée et la courbe monte brusquement.

Quant aux solutions albumineuses à 1 et 2,5 p. 1.000, la courbe représentative est comprise comme on pouvait l'espérer, entre celles de la solution à 5 p. 1.000 et de la solution chlorurée. Toutefois une différence plus importante est à noter. Nous n'observons en effet, pour ces faibles concentrations, qu'un début de coagulation qu'on peut voir représenté sur la courbe par un court palier compris entre

80 et 84° pour la solution à 1 p. 1.000

76 et 78° pour la solution à 2,5 p. 1.000

Donc, plus la solution est concentrée en ovalbumine, plus le palier sur la courbe est rapproché de 70° : c'est-à-dire que la coagulation est d'autant plus retardée que la solution est plus diluée.

Nous avons dit plus haut que ces courbes, d'abord à peu près confondues, s'écartaient notablement les unes des autres à partir de 40° environ; l'écart se montre maximum entre 50 à 65°. Nous avons pensé qu'il y aurait peut-être moyen d'utiliser ce fait pour doser l'albumine renfermée dans une solution. En opérant à des températures constantes, et en utilisant le viscosimètre de Baume, nous avons déterminé la

viscosité de solutions d'ovalbumine de concentrations différentes.

Les résultats obtenus sont inscrits dans le tableau suivant. Nous avons opéré au $1/10^{\circ}$ de seconde près, donc l'erreur devient 0,30 % en moyenne et l'erreur sur η devient $\pm 0,015$ environ.

Solution	56°3	61°	64°2
ClNa 8 p. 1.000	5,23	5,01	4,83
Ovalbumine 0,5 p. 1.000 en solution			
chlorurée 8 p. 1.000	5,28	5,06	4,87
Ovalbumine 1 p. 1.000 en solution			
chlorurée 8 p. 1.000	5,32	5,12	4,90
Ovalbumine 2,5 p. 1.000 en solution			
chlorurée 8 p. 1.000	5,37	5,17	4,91
Ovalbumine 5 p. 1.000 en solution			
chlorurée 8 p. 1.000	5,40	5,20	4,95

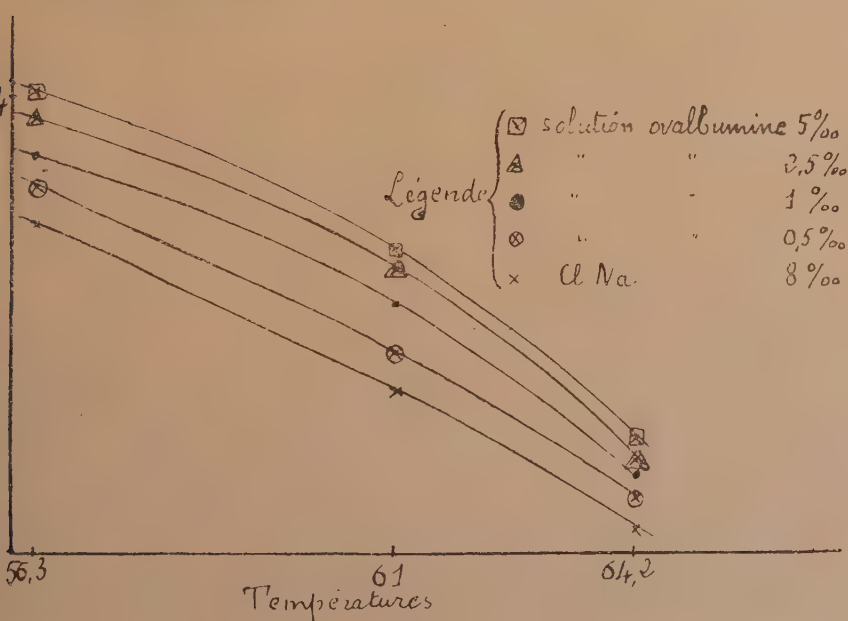


Fig. 16

Nous avons tracé les courbes en portant en ordonnées les viscosités et en abscisses les températures (fig. 16). Nous

constatons, en interprétant les courbes, que le fait signalé pour la courbe précédente, à savoir que les différences de viscosité semblaient être maximum entre 50 et 65° paraît se confirmer ici. En effet, c'est à 61° que nous voyons l'étalement plus grand des points. On peut donc faire des dosages de solutions d'albumine par viscosimétrie en opérant à la température de 61°.

Traçons maintenant les courbes représentatives des variations de la viscosité en fonction de la concentration.

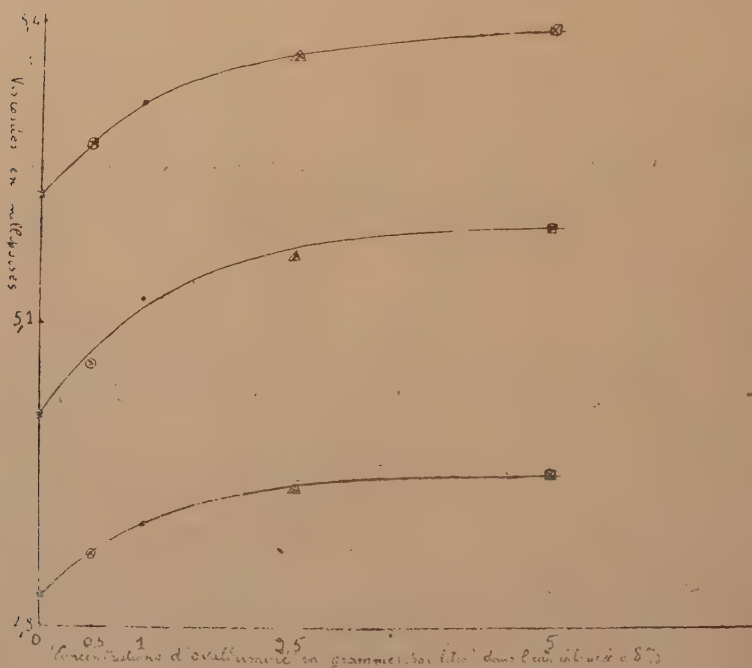


Fig. 17

Nous remarquons que les courbes correspondant aux températures de 56°3, 61°, 64°2 sont sensiblement

horizontales pour les concentrations comprises entre 2,5 et 5 p. 1.000. Donc il serait très difficile, sinon impossible, de déterminer le titre d'une solution de concentration supérieure à 2,50 p. 1.000. Mais entre 0 et 2,5 p. 1.000 et mieux, entre 0 et 1 p. 1.000, la courbe est nettement inclinée, d'où dosages aisés. A l'isotherme 61°, la différence est encore plus nette. En définitive, le dosage d'une solution d'albumine par viscosimétrie ne semble possible qu'aux deux conditions suivantes:

- 1° Opérer à la température de 61°.
- 2° N'utiliser que des solutions de concentration faibles ne dépassant pas sensiblement 1 gr. par litre.

CHAPITRE III

CONCENTRATION MOLECULAIRE ET CONCENTRATION IONIQUE

I. — GENERALITES

1. *Dissociation électrolytique. Conductivité.* — ARRÉHNIUS en 1887, contrairement à l'opinion de FARADAY, émit la théorie qu'indépendamment de tout courant électrique, une solution électrolytique est partiellement ou totalement dissociée en ions. Ces ions, sont en proportion d'autant plus grande que la solution est plus diluée et la température plus élevée. Les solutions ainsi ionisées, conduisent le courant électrique, qui passera d'autant plus facilement qu'il y aura plus d'ions. Si donc, on mesure la résistance électrique de la solution, on a une idée de sa concentration en ions.

Mais la résistance R dépend de la longueur l du conducteur, de sa section s , et de sa résistivité ρ .

$$R = \rho \frac{l}{s}$$

ρ est seul caractéristique du conducteur.

Son inverse λ est la conductivité.

$$\lambda = \frac{1}{\rho}$$

2. *Relations entre conductivité et cryoscopie.* — La conductivité renseigne sur le degré de dissociation de l'électrolyte, c'est-à-dire sur le rapport du nombre de molécules dissociées, au nombre total de molécules dissociées ou non.

Elle diffère donc de la cryoscopie qui consiste à mesurer l'abaissement du point de congélation d'une solution par rapport à celui du solvant pur. L'abaissement de la température de congélation, ne renseigne pas sur la concentration moléculaire réelle, mais sur la somme: molécules non dissociées et ions. En effet, les électrolytes donnent un abaissement cryoscopique toujours supérieur à l'abaissement théorique; chaque ion agissant comme une molécule.

La résistivité ρ spécifique d'un conducteur donné s'exprime en ohms/cm. Pour donner les valeurs de la conductivité, on a convenu de lire ohm à l'envers.

L'unité est ainsi appelée mho.

$$\frac{1}{\text{ohm}} = \text{mho}$$

3. *Intérêt de la détermination du point cryoscopique.* — En ce qui concerne la cryoscopie, nous rappellerons seulement, que le point de congélation d'une solution permet de connaître:

- 1° La concentration d'un corps en solution;
- 2° Le nombre de molécules gr. par litre de solution;
- 3° Le poids moléculaire d'une substance dissoute;
- 4° La pression osmotique d'une solution.

En effet, on sait, (*loi de* BLAGDEN, 1788), que l'abaissement cryoscopique est proportionnel à la concentration C de la solution.

$$\Delta = Kc$$

De même, d'après la loi de RAOULT (1883), des quantités équimoléculaires de différentes substances dissoutes dans

le même solvant, abaissent le point cryoscopique d'une égale valeur

$$\Delta = B \frac{c}{m} = B n$$

B = constante.

m = Poids moléculaire du corps dissous.

c = concentration de la solution.

n = nombre de molécules-grammes par litre.

La constante B est caractéristique du solvant et représente l'abaissement cryoscopique déterminé par une molécule gramme dissoute dans un litre.

Pour l'eau, B = 1,85.

Divers auteurs donnent d'autres valeurs:

1,84 (BAYLISS), 1,89 (REILLY) sont les limites extrêmes.

Enfin la cryoscopie permet de calculer la pression osmotique d'une solution.

a) Celle-ci est proportionnelle à la température absolue la concentration demeurant constante (Loi de PFEFFER) :

$$\omega = K T$$

ω = pression osmotique

T = température absolue

b) La pression osmotique à température constante est proportionnelle à la concentration moléculaire.

$$\omega = K' n$$

En réunissant ces deux lois, on trouve

$$\omega = a T n$$

a = constante spécifique du corps dissous

VAN-T'HOFF a montré l'analogie qui existe entre ces lois et celles qui régissent la pression des gaz parfaits. La concentration moléculaire, en effet, peut s'exprimer par l'inverse du volume offert à une molécule-gramme.

Si donc on appelle V ce volume, la relation devient:

$$\omega = a T \frac{1}{V}$$

$$\omega V = a T$$

La loi des gaz parfaits étant:

$$PV = RT$$

P = pression du gaz

V = volume

R = Cte des gaz parfaits.

T = température absolue.

nous voyons le rapprochement possible de ces deux formules.

Nous pouvons même dire que ces deux relations sont identiques puisque la constante a de la loi de PFEFFER est numériquement égale à la constante R des gaz parfaits.

Une molécule-gramme d'un corps (gazeux ou en solution) possède d'après AVOGADRO $6,06 \times 10^{23}$ molécules. S'il est gazeux, il occupe à la pression atmosphérique un volume de 22 l. 4. Une molécule-gramme d'un corps solide devra être dissoute dans 22 l. 4 de solvant, pour développer à 0° une pression osmotique de une atmosphère. Inversement, si on le dissout dans un litre, la pression sera de 22,4 atmosphères. Augmenter la concentration d'une substance, correspond à comprimer un gaz. Tout se passe comme si les molécules dissoutes étaient les molécules d'un gaz et exerçaient sur les parois une pression analogue à la pression gazeuse.

Reprenant la loi de PFEFFER, on a :

$$\omega = R T n$$

La loi de RAOULT nous donne

$$\Delta = B n$$

d'où en remplaçant n par sa valeur

$$\omega = \frac{R T}{B} \Delta$$

$$\text{A } 0^{\circ} \quad \frac{R T}{B} = 12 \text{ si le solvant est l'eau. Donc}$$

$$\omega = 12 \Delta$$

Les lois que nous venons d'énoncer, ne s'appliquent qu'aux substances non électrolytes. On sait, en effet que les électrolytes en solution se dissocient. Le coefficient de dissociation devra donc intervenir et la formule deviendra :

$$\omega = R T i n$$

Dans le cas d'un non électrolyte

$$i = 1$$

Pour les électrolytes

$$i = 1 + (\gamma - 1) \alpha$$

γ = nombre d'ions différents que peut donner le corps.

α = degré de dissociation de l'électrolyte.

Pratiquement, si on considère que chaque ion se comporte comme une molécule, on peut alors rendre compte des faits et appliquer les lois précédentes. On aura donc, au lieu de concentration moléculaire, la somme des molécules non dissociées et des ions.

II. — METHODES DE MESURE DE LA CONDUCTIVITE

1) *Procédé de KOHLRAUSCH.* — La méthode la plus couramment employée en biologie pour la mesure des conductivités est celle de KOHLRAUSCH qui utilise un montage en pont de WHEATSTONE. On détermine la résistance de la solution et secondairement on en déduit la conductivité.

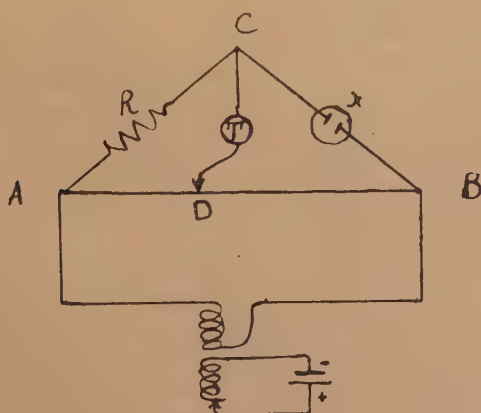


Fig. 18

Les deux extrémités d'un fil sont réunies au secondaire d'une bobine Ruhmkorff alimentée par une batterie d'accumulateurs. Le fil AB est disposé sur une règle graduée, et un contact mobile D glisse sur cette résistance. Il représente donc deux branches du pont. La troisième branche est formée par une résistance R sans self. La quatrième par l'électrolyte x à mesurer.

Entre le contact mobile D et le point C, est intercalé un appareil détecteur de courant. Ici, c'est un téléphone, car

la source de courant est alternative. On emploie une bobine d'induction, afin d'éviter l'électrolyse de la solution, qui augmenterait la résistance de l'électrolyte. La solution, dont on veut déterminer la résistance est placée dans une cuve. Le courant est amené par deux électrodes constituées par deux disques de platine platiné.

Lorsque le téléphone indique que le courant ne passe plus entre C et D on a la relation:

$$R = x \frac{R_{(A D)}}{R_{(D B)}}$$

$R_{A D}$ et $R_{D B}$ peuvent être ramenés à la longueur du fil, puisque la section et la résistivité sont une constante pour un conducteur donné.

$$\text{D'où } R = x \frac{A D}{D B}$$

$$\frac{A D}{D B} = 1$$

$$x = R \frac{l}{1}$$

Connaissant la résistance, pour avoir la résistivité, il faut nécessairement connaître la surface des électrodes et leur écartement, car:

$$x = \rho \frac{l}{s}$$

l représentera donc la hauteur de la colonne de liquide comprise entre les deux électrodes de surface s .

Mais le rapport l/s est constant pour une cellule. Si donc on étalonne préalablement on a

$$x = \frac{\rho}{K}$$

$$K \text{ étant égal à } \frac{s}{l}$$

Pour étalonner, on se sert d'une solution dont la conductivité est connue à une température déterminée. Elle diminue très sensiblement avec la température. La résistance et la résistivité de la solution étant données, on calcule K .

Plusieurs types de solutions étalons sont employés. La plus courante est la solution de Cl K n/50 dont voici quelques valeurs de résistivité, en ohms, à diverses températures.

18°	20°	22°	25°
416 ω 8	400 ω	384 ω	360 ω

2) *Technique utilisée dans nos recherches*

Nous avons réuni :

1° Les primaires de la bobine à la batterie d'accumulateurs.

2° Les secondaires aux deux extrémités du fil A B, constitué par un fil métallique de un mètre de long, fixé aux deux extrémités sur une règle graduée en centimètres.

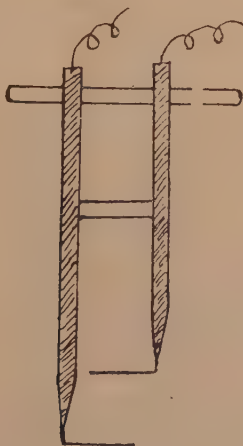


Fig. 19

3° De A part un fil en relation avec un tableau de résistance donnant des valeurs à un ohm près.

4° Entre la deuxième borne du tableau et le point B, nous avons intercalé la cuve. Notre cellule (fig. 19) est constituée par deux disques de platine platiné, soudés sur le bord à un fil de platine. Ces deux fils sont introduits chacun dans un tube de verre creux et on soude de façon qu'un morceau de fil reste libre dans le tube. Sur un troisième morceau de verre, les deux électrodes sont fixées de part et d'autre, afin que leur distance soit invariable. Un bouchon percé maintient les deux électrodes et s'appuie sur les bords de la cuve. Du mercure remplit les tubes et permet, un contact parfait entre les fils conducteurs et les lames de platine.

5° On plonge la cuve dans un thermostat.

6° Entre C et D, on intercale le téléphone.

7° Attendre quelques minutes avant de faire la mesure, afin que la température du liquide soit en équilibre avec celle du bain.

8° On laisse passer le courant, le contact mobile étant au milieu de la règle. Par tâtonnements, on détermine sur le tableau la valeur de la résistance R nécessaire pour obtenir un minimum de son. R doit rester fixe pendant la mesure.

9° On agit sur le contact mobile, afin d'avoir une intensité minimum entre C et D.

10° On note: température, R et I.

11° On fait une deuxième mesure en faisant varier légèrement R.

3) *Calcul de l'erreur*: La résistance de l'électrolyte étant $\frac{l}{S}$
= $R \frac{l}{l}$. L'erreur est donnée par la formule:

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta l'}{l'} + \frac{\Delta l}{l}$$

R est fixe, d'où $\frac{\Delta R}{R}$ est nul.

Sur l' et l l'erreur est: 1/2 cm.

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{0,5}{l'} + \frac{0,5}{l}$$

Si l est approximativement égal à l' , c'est-à-dire voisin de 50

$$\frac{\Delta x}{x} \text{ est sensiblement égal à } 2/100.$$

Mais si l est très grand par rapport à l' supposons par exemple $l = 90$.

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{0,5}{10} + \frac{0,5}{90}$$

$$\frac{\Delta x}{x} \text{ est sensiblement égal à } 6/100.$$

L'erreur sur la résistivité $\rho = x \cdot K$ est:

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{\Delta x}{x} + \frac{\Delta K}{K}$$

Mais sur la mesure de la constante de cuve nous faisons la même erreur qu'en déterminant x

Si dans les deux cas l est environ 50 cm., l'erreur sur ρ est environ 4 p. 100. Si l est éloigné de 50 cm., l'erreur croît.

Nous remarquons donc, par le simple calcul des erreurs, qu'une mesure sera d'autant plus exacte que l sera plus près de 50 cm.

4) *Moyens de faire une bonne mesure.* — Tout d'abord il faut éviter les phénomènes de self induction, en utilisant sur tout le circuit des fils rigides non spiralés. Il faut employer une batterie d'accumulateurs d'un voltage suffisant pour percevoir le passage du courant dans le téléphone, mais éviter d'avoir un voltage trop élevé qui empêcherait d'obtenir un silence défini. La zone de minimum de son serait alors comprise entre de trop grandes limites; d'où erreur.

La bobine d'induction doit être placée sur une couche de feutre, et recouverte d'une cloche de verre, afin d'éliminer autant que possible le bruit parasite qui générerait considérablement la mesure.

Les électrodes doivent être toujours platinées et très propres. Il faut s'assurer qu'aucune bulle d'air n'adhère à leur surface, dont dépend la constante de cuve.

Afin d'avoir une température fixe pendant toute la durée d'une mesure, nous opérons dans un vase de DEWART. Un thermomètre au 1/10 de degré est fixé dans le bouchon portant les électrodes et plonge dans le liquide (1).

(1) Nous avons pris le point cryoscopique de toutes nos urines selon la technique classique que nous ne croyons pas utile de détailler ici, étant donné surtout que cet essai physique, tout comme la densité, a été effectué dans le but de caractériser une urine donnée.

Densité et cryoscopie sont les deux essais physiques sur lesquels de nombreuses recherches ont été faites et il semble bien à l'heure actuelle que les résultats obtenus soient définitifs.

III. — URINES

Il ne paraît pas que la bibliographie de la conductivité des urines soit encombrée. Malgré nos recherches, nous n'avons pu trouver que quelques documents à ce sujet. Les voici:

A) HISTORIQUE. — L'urine est une solution aqueuse contenant en dissolution des proportions notables d'électrolytes forts tels le chlorure de sodium. On trouvera par conséquent des valeurs assez élevées pour la conductivité.

KOPACZEWSKY (24), en 1924, ayant fait des recherches sur les colloïdes, a montré que l'ionisation augmente avec la dilution dans l'eau distillée. Il fait la même observation au sujet des complexes organo-métalliques. En biologie, cette libération d'ions est d'une réelle importance. En effet, si une urine renferme de l'albumine ou toute autre substance colloïdale, la conductivité sera supérieure à celle d'une urine normale.

La cryoscopie des urines, sujet beaucoup plus étudié, nous a permis d'avoir des données plus précises.

B. — RÉSULTATS PERSONNELS

1) *Variation de la résistivité de l'urine avec la température.* — Nous avons plongé la cellule dans un cristalliseur de 2 l. environ dans lequel nous avons mis de l'eau à 40°. Au bout de 20' nous avons fait la première mesure. Le refroidissement très lent nous a permis d'obtenir des résultats corrects. Nous les avons inscrits dans le tableau suivant:

36°	31°5	25°	24°	20°	19°
90 ω	92 ω	102 ω	104 ω	115 ω	121 ω
89 ω	93 ω				

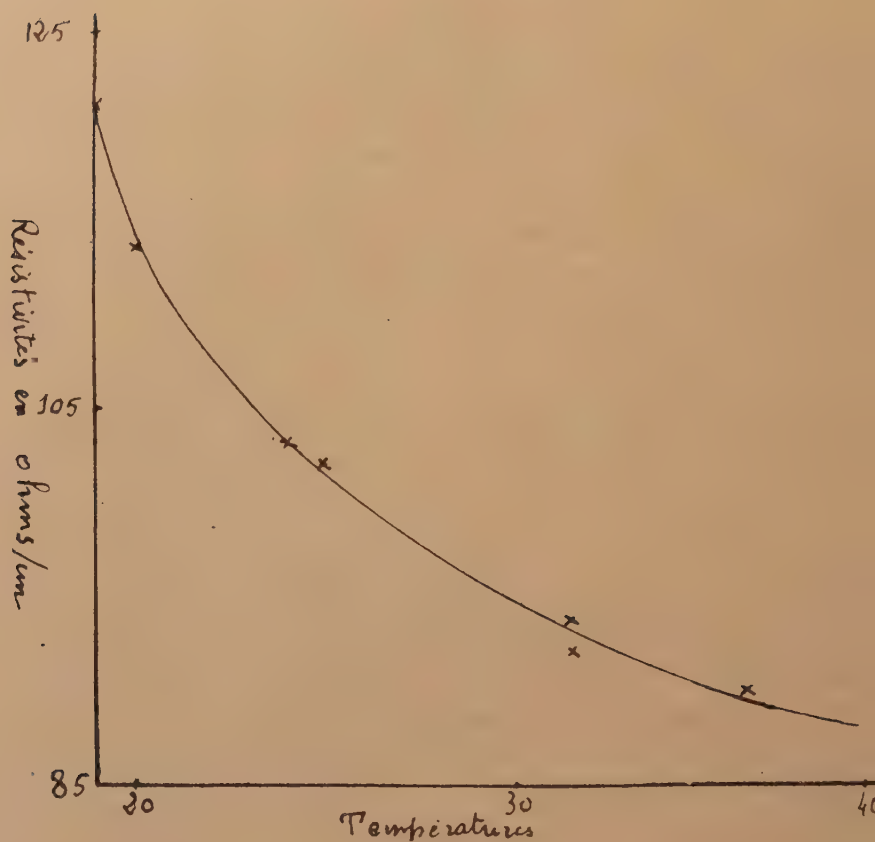


Fig. 20

En portant sur un graphique les températures en abscisses et les résistivités en ordonnées, nous obtenons une courbe régulière du second degré. Ce fait est assez frappant pour qu'il soit signalé ici, étant donné que la résistivité des électrolytes pris isolément varie d'une façon différente avec la température selon que les mesures sont faites à des températures voisines de 18° ou plus éloignées. Au voisinage de 18° BOUTRY a montré que la résistivité des électrolytes est une fonction linéaire de la température, mais que, pour des

températures plus écartées, la variation se fait selon une équation du second degré.

2) Variation de la résistivité de l'urine à l'émission:

Nous avons cherché par cette étude à montrer l'effet du temps de conservation de l'urine sur sa résistivité. Au cours de la conservation, l'urine subit des modifications. En particulier, la proportion de sels ammoniacaux peut augmenter. Sur un échantillon, nous avons trouvé les résultats inscrits dans le tableau suivant:

	ω
Au moment de l'émission	83
1/4 d'heure après	84
1/2 heure après	83
3/4 d'heure après	81 °
1 heure après	81
2 h. 15 après	81
3 heures après	81
18 heures après	78
27 heures après	74

Il est assez curieux de constater les faits suivants:

Pendant le premier quart d'heure après l'émission, la résistivité augmente légèrement puis elle diminue progressivement pendant la première heure et reste constante pendant les 2 ou 3 heures qui suivent. Enfin elle diminue notablement au bout de 24 heures.

Ces résultats semblent indiquer qu'un travail chimique, du moins en ce qui concerne l'état ionique de l'urine, se fait tout de suite après l'émission. Ces modifications paraissent se faire assez rapidement puisque une heure après l'émission, l'urine garde la même résistivité et cela pendant un laps de temps assez long. Les altérations plus profondes n'interviendraient que beaucoup plus tard.

3) *Résistivité des urines normales:*

Nous avons fait nos recherches sur des urines de sujets sains de 20 à 25 ans, et des urines d'enfants.

Nous avons noté en même temps la densité, le point cryoscopique, et le dosage des phosphates et chlorures.

	Résistivité à 20° en ohms/cm.	Chlorures de Cl Na en gr. de Cl Na par l	Densité à 15°	Phosphates en gr. de P ₂ O ₅ par l
M. R., 25 ans	48 44 39	7.5 8.9 10.1	1.026 1.028 1.026	2.63 1.94 1.82
M. H., 25 ans	44 41	11.8 13.7	1.020 1.024	1.2 0.97
Mlle E., 25 ans	62 58 48 43 32	5.7 8.1 8.3 10.2 13.2	1.015 1.014 1.014 1.019 1.028	0.99 0.83 0.70 1.02 2
Mlle G., 20 ans	30	14.6	1.024	1.57
Mlle J., 20 ans	37	13.2	1.025	1.2
P. Q., enfant	47 45	— —	— 1.016	— —
D. R., »	62	—	1.013	—
R. N., »	36 35	— —	1.026 1.024	— —
H. G., »	34	—	1.030	—

Ce tableau nous montre que la résistivité varie dans d'assez grandes limites. Nous avons vu que pour l'urine de Mlle E., elle passe de 62 ω à 32 ω . En comparant la résistivité à la densité, on peut constater que celle-ci paraît être approximativement en raison inverse de la résistivité.

Aucune relation ne paraît s'appliquer à P^2O^5 .

Par contre, en examinant maintenant les rapports du Cl Na avec la résistivité, nous trouvons une relation très nette. La concentration en ClNa amène une diminution correspondante de la résistivité. Les résultats ne nous surprennent pas, puisque le Cl Na est l'électrolyte de beaucoup le plus important de l'urine, et que son ionisation est d'autant plus poussée que la solution est plus diluée. Nous ne relevons aucune exception dans cette série de résultats.

Cependant, si pour un même sujet nous pouvons être affirmatifs, il n'en sera plus de même si nous considérons les résultats en bloc :

Deux urines de même résistivité n'ont pas même teneur en Cl Na.

Pour M. R. et M. H. par exemple deux urines de résistivité 44 ω ont des teneurs en chlorure de sodium égales à 8,9 et 11,8 gr. p. 1000.

4) *Résistivité des urines pathologiques.* — Nous adressant alors à des sujets malades, nous avons également déterminé les résistivités des urines, le point cryoscopique, mesuré la densité et dosé les chlorures.

	Résistivité à 20° en ohms/cm.	Chlorures en grammes ClN ₂ p. 1.000	D à 15°	γ
C. C.	55	8,9	1.015	— 1°25
	55	9,8	1.012	— 1°07
Hérédo-syphilis	52	9,7	1.015	— 1°35
	51	10,3	1.015	— 1°31
	45	12,3	1.018	— 1°49
G. Maladie de Recklin- ghausen	85		1.007	— 0°55
	83		1.006	— 0°62
L. V. Cachexie	117	3,1	1.008	— 0°58
Plaie tuberculeuse	101	4,2	1.008	— 0°61
	50			— 1°19
P. C. ostéomyélite	43	10,1	1.023	— 1°72
	32	13,5	1.025	— 2°04
B. B. Polyarthropathie. Poussées aiguës	49		1.016	— 1°23
M. M. Tumeur du rein droit	46		1.017	— 1°48
	39		1.020	— 1°91
Mlle L. Colibacillose ré- nale	56		1.017	— 1°22
L. Arthrite	45		1.026	— 1°59
D. Cardiorénal	82	4,7	1.011	— 0°80
B. Athérome aortique	96	4,8	1.009	— 0°71
	52	8,6	1.017	— 1°40
R. Luxation congénitale de la hanche	49	11,1	1.017	— 1°27
	40			— 1°56
	33	13,7	1.017	— 1°37
R. P. Appendicite chro- nique.	51		1.026	— 2°11
	48		1.020	— 1°61
P. Q. Accident.	39		1.025	— 1°98
	37			

Ici encore, dans les cas pathologiques, nous trouvons des relations avec la densité, analogues à celles observées avec les sujets sains. On ne trouve aucune relation entre ρ et Δ . Par contre le Cl Na est toujours en rapport direct avec les variations de résistivité. Cependant une observation est à noter :

Nous trouvons ici des résistivités bien supérieures à celles trouvées pour des urines de sujets sains. Avec ces derniers nous avons eu comme valeurs extrêmes 62ω et 30ω . Chez les malades, le chiffre supérieur est très dépassé, pour arriver à 117ω chez un enfant. C'est dans les maladies atrophiques et cardiaques, que la résistivité est la plus élevée.

Par contre le chiffre inférieur reste dans les cas pathologiques voisin de la résistivité d'urines de sujets sains.

En définitive, qu'il s'agisse de sujets sains ou de sujets malades, la résistivité paraît être conditionnée uniquement par la teneur en Cl Na.

CHAPITRE IV

REFRACTOMETRIE

I. — GENERALITES

L'indice de réfraction d'un milieu par rapport à un autre, est le rapport des vitesses de la lumière dans les deux milieux. Il est défini par la loi de Descartes,

$$n = \frac{\sin i}{\sin r}$$

i = angle d'incidence dans le milieu air d'indice unité

r = angle de réfraction dans le milieu d'indice n .

Il convient de noter la longueur d'onde de la lumière utilisée car l'indice varie avec elle. L'indice de réfraction augmente quand la longueur d'onde diminue.

L'indice de réfraction varie aussi avec la température.

Le pouvoir dispersif d'une substance est égal aux variations de son indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde.

La dispersion spécifique est le rapport du pouvoir dispersif à la densité.

Pour définir l'indice on fait suivre lettre (n) d'un sym

bole représentant la longueur d'onde de la lumière utilisée, et de la température.

Ainsi avec la lumière de sodium et à la température de 20° on écrit n_D^{20}

Plusieurs méthodes servent à déterminer l'indice. Les unes sont basées sur le minimum de déviation. Les autres sur la réfraction à travers une lame à faces parallèles. Un troisième groupe sur la réflexion totale. Nous n'avons utilisé pour nos mesures que l'appareil de PULFRICH, basé sur la réflexion totale.

II. — REFRACTOMETRIE DE PULFRICH

1) *Principe* (39). -- Sur la face supérieure d'un prisme rectangulaire en verre très réfringent, on place le corps à étudier. On éclaire l'objet sous l'incidence rasante et à travers la face de sortie du prisme, on observe le rayon limite. On mesure ainsi l'angle limite.

L'indice de réfraction est donné par la formule

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 i}$$

N = indice du prisme

i = angle limite.

Des tables dressées spécialement à cet usage, donnent directement l'indice, sans être obligé de passer par les calculs.

2) *Description de l'appareil* (fig. 21). — Un prisme de verre L de 90°, sur lequel est cimenté un tube de verre destiné à contenir le liquide, est disposé de telle sorte que la lumière arrive rasante sur la face cimentée. Pour les corps solides, on supprime le tube, mais le produit doit être pourvu de deux faces bien perpendiculaires, l'une à l'autre.

Le dispositif est tel que la mesure nécessite seulement quelques mm^3 de liquide, permettant d'avoir une couche d'épaisseur pouvant atteindre au minimum 0 mm. 15.

L'éclairage par la lumière du sodium se fait à l'aide du prisme à réflexion totale N, sur une face duquel est mastiquée une lentille convergente. On dispose la flamme derrière l'appareil, vis-à-vis de N. Le prisme est mobile latéralement, pour permettre de le supprimer lorsqu'on emploie d'autres lumières.

On peut éclairer également au moyen d'un tube à hydrogène, tube de Geissler placé en Q, et du condenseur P. Le rôle du condenseur est de réunir sur le prisme L, les rayons lumineux provenant de la partie horizontale du tube, en une image réelle et agrandie. P peut se déplacer verticalement au moyen d'une vis, afin de le centrer exactement sur le trajet des rayons. Un diaphragme à bord dentelé peut-être plus ou moins rabattu dans le cône lumineux, entre le condenseur et le prisme. Il sert à limiter les raies et les bandes lumineuses.

Une lunette E. F. permet d'observer le rayon réfléchi. L'objectif est masqué par un diaphragme à plusieurs ouvertures. Ce diaphragme est destiné à éliminer la lumière accessoire réfléchie par le biseau supérieur du prisme. Dans la lunette est disposé un réticule dont les fils sont croisés à 45° .

Sur l'oculaire de la lunette, est disposée une fenêtre a. Un petit prisme à réflexion totale est placé entre l'oculaire et le réticule et couvre une partie des fils réticulaires, laissant libre cependant le point de croisement. La lunette se déplace autour du cadran D gradué en degrés et minutes.

En H, coussinet permettant de caler la lunette. La vis micrométrique G permet de faibles déplacements de celle-ci; elle est solidaire d'une règle et d'un tambour gradué. La

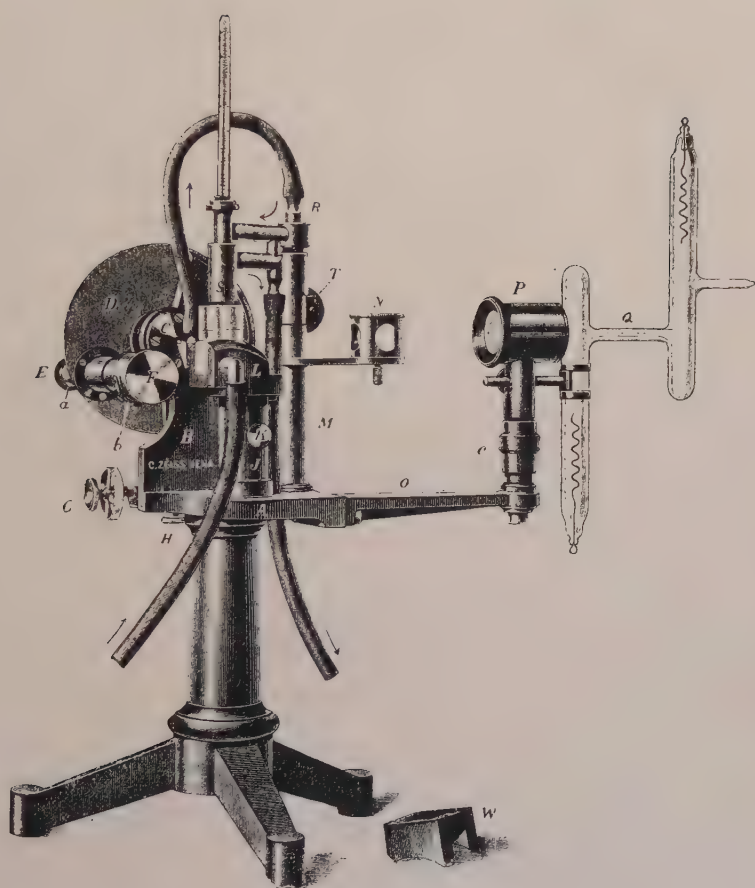


Fig. 21

règle porte trois divisions au degré, le tambour porte 20 divisions de l' et des subdivisions donnant le 1/10 de minute.

Un système de chauffage permet d'opérer à température constante. Le prisme participe à l'échauffement, car le courant d'eau chaude circule dans son enveloppe. Le liquide lui-même est chauffé; on y fait plonger un vase S qui peut se déplacer verticalement et dans lequel arrive l'eau. Un thermomètre plongeant dans le récipient permet de noter la température de l'expérience. L'eau circule dans le sens indiqué par les flèches sur la figure. Un dispositif spécial permet de la porter et de la maintenir à la température voulue.

3) *Réglage de l'appareil.* — Vérification du zéro. On éclaire latéralement les fils réticulaires par la fenêtre a.

On met au point l'oculaire à vis hélicoïdale.

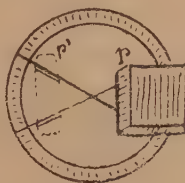


Fig. 22

La recherche de l'image réfléchie des deux fils est réduite à la recherche de l'image réfléchie p' de l'ouverture éclairée du prisme p (fig. 22). On desserre la vis H, on fait tourner lentement la lunette, jusqu'à avoir à peu près coïncidence des fils réticulaires et de leur image. On bloque la lunette et amène une superposition parfaite, au moyen de la vis micrométrique G. On note alors la position du vrai zéro. Cette valeur devra être ajoutée ou retranchée, suivant son signe, à toutes les déterminations.

4) *Mode d'emploi.* — La flamme du sodium doit être pla-

cée 30 à 40 cm. environ derrière le prisme N, de telle sorte qu'une image réelle de celle-ci se forme au voisinage du prisme L. On note alors la position exacte de l'image, en la recueillant sur un papier servant d'écran. Il faut qu'elle couvre toute la face du prisme. Pour cela le brûleur doit avoir une flamme très large.

Pour l'éclairage à l'H, on ramène N en avant; on met les deux pôles du tube de Geissler en relation avec les secondaires d'une grosse bobine d'induction. On règle la hauteur du tube Q, sa position, afin que le condenseur soit sur le passage des rayons venant du tube capillaire horizontal. Mais le condenseur P et le tube doivent être disposés de telle sorte, que l'image réelle de la section droite du tube capillaire, soit coupée en deux, par la face supérieure du prisme. On met le liquide dans le tube à une hauteur de 2 à 3 mm. On tourne le disque F afin d'ouvrir le diaphragme. On détermine l'angle i sous lequel, le rayon limite pour la lumière du sodium, sort du prisme. Pour cela il faut faire tourner la lunette, jusqu'à coïncidence de la ligne limite et de la croisée des fils. On a ainsi i à 0,5 minute près. n_D est donné sur les tables. Il est déterminé à une unité près de la quatrième décimale.

La détermination de la dispersion basée sur une mesure de différence (différence de l'indice sous deux longueurs d'onde) n'emploie que le système micrométrique G. H est bloqué à fond. On examine le rayon limite successivement pour plusieurs couleurs en faisant tourner G. On détermine à 0'1 près; les tables donnent l'indice à une unité près de la 5^e décimale. On mesure en général les indices sous les raies C.D.F. Les tables donnent les corrections d'indice du verre suivant les longueurs d'onde de la lumière utilisée.

5) *Correction de température*: Les valeurs données dans les tables, ne sont exactes qu'aux environs de 20°. Les cons-

tantes optiques des prismes de verre et des solutions subissent l'influence de la température.

$$n_t = n' + K$$

n' = Indice non corrigé

k = grandeur de la correction

n = Indice vrai à 20°

On peut écrire $n'^2 = N^2 - \sin^2 i$

$$n_t^2 = N + [N + \Delta r (t - 20) - \sin^2 i] \quad t$$

En retranchant ces deux équations:

$$2n(n - n') = 2N \Delta r (t - 20)$$

$$k = \frac{n}{t} - n'$$

d'où

$$K = \frac{N}{n} \Delta r (t - 20)$$

Δr = changement d'indice du verre pour une différence de température de 1°.

$\frac{N}{n} \Delta r$ est indiqué sur un tableau pour chaque prisme particulier et pour des valeurs données de n . La correction est donnée en unité de la 5^e décimale.

Elle est positive pour $t > 20$ et négative pour $t < 20$.

III. — URINES

A) HISTORIQUE. — La réfractométrie est un procédé très employé en clinique pour le dosage de l'albumine après un traitement préalable de l'urine albumineuse ou d'un sérum sanguin. On a essayé de déterminer les valeurs d'indices pour l'urine mais on a à faire à une substance trop complexe et

de composition si variable que ce procédé est resté dans l'ombre à cause des résultats peu satisfaisants obtenus par différents auteurs.

Cependant nous trouvons dans le traité d'analyse d'urine de RONCHÈSE (32), les indications suivantes. La réfraction de l'urine est peu élevée chez les anémiques, atrophiques, cachectiques. Elle est faible chez les malades atteints de néphrites, maladie de Bright, abaissée dans le cas de pyélites, cystites. Elle est au contraire très élevée chez les diabétiques, dans les cas d'auto-intoxication, dans les maladies infectieuses.

Enfin elle est forte chez les arthritiques.

B) RESULTATS PERSONNELS

1° *Indice de réfraction et pouvoir dispersif des urines normales.* — Nous avons étudié tout d'abord l'indice de réfraction d'urines de sujets sains de 25 ans. En groupant ces résultats en tableau, nous avons pu ainsi comparer avec d'autres essais.

Nous avons également calculé le pouvoir dispersif sous les raies C et F données par le tube à H. Nous écrivons:

$$\frac{n_c - n_F}{c - F} = \Delta n.$$

	$n_D^{20^\circ}$	Δn	D_{15}	Cl Na en gr. par l.	Urée en gr. par l.	P ² O ⁵ en gr. par l.
M. H.	1.3399 1.3418	0.00675 0.00619	1.020 1.024	11,8 13,7	18,2 18,1	1.20 0,97
M.R.	1.3428 1.3429 1.3429	0.00625 0.00623 0.00618	1.026 1.028 1.026	7,5 8,9 10,1	30,1 31,4 25,8	2.63 1.94 1.82
Mlle E.	1.3380 1.3381 1.3426	0.00607 0.00620 0.00630	1.013 1.014 1.028	8,3 8,1 13,2	9 10,7 23,6	0.70 0.83 2

Les valeurs de n_{D}^{20} sont comprises entre 1.3380 et 1.3429. Pour un même sujet l'indice sous la lumière du sodium paraît être assez constant. Une remarque est à noter au sujet de Δn . Tandis que chez M.H. et M.R., le pouvoir dispersif décroît quand n_{D}^{20} grandit, chez Mlle E, il n'en est plus ainsi; Δn et n_{D}^{20} varient dans le même sens.

Toutefois on peut faire les remarques suivantes en comparant les indices aux taux de chlorures, d'urée et de phosphates.

Chez un même sujet, la variation du taux des chlorures entraîne une variation de l'indice de réfraction, comme le montrent les nombres obtenus avec les sujets, Mlle E et M. H. L'importance des chlorures sur l'urée et $P^2 O^5$ semble ressortir des urines du sujet M.R. Lorsque les taux d'urée et de $P^2 O^5$ sont sensiblement voisins, un léger abaissement du taux des chlorures entraîne un abaissement de l'indice de réfraction. Par contre, une chute très nette du taux de l'urée et de l'acide phosphorique est facilement compensée au point de vue de l'indice de réfraction par une faible élévation du taux des chlorures.

n_{D}^{20} et D_{15} nous montrent d'une façon régulière des variations dans le même sens. A deux densités égales correspondent deux indices égaux, à une unité près de la quatrième décimale.

Ainsi $D_{15} = 1,026$ pour le sujet M. R. n_{D}^{20} dans un cas est égal à 1.4328, tandis qu'un deuxième échantillon donne $n_{D}^{20} = 1.3429$.

Chez Mlle E et M. R. pour $D_{15} = 1.028$, nous trouvons deux indices sous la lumière du sodium égaux à trois unités près de la quatrième décimale.

Si maintenant on compare le pouvoir dispersif Δn au

taux d'urée et de $P^2 O^5$ p. 1.000, nous faisons une remarque intéressante. Δn paraît suivre les variations de l'urée et des phosphates. Δn en effet, diminue de valeur lorsque la quantité d'urée et de $P^2 O^5$ est abaissée. Cette observation est réalisée dans tous les cas observés.

Nous avons ensuite déterminé quelques indices de réfraction et calculé les pouvoirs dispersifs d'urines d'enfants normaux. Le tableau suivant donne les résultats de nos recherches:

	n^{20}	Δn	D
R. N.	1.3407	0,00618	1.024
	1.3424	0,00620	1.026
H. G.	1.3430	0,00627	1.030

Chez ces enfants n se maintient dans les valeurs supérieures de l'indice de réfraction trouvé chez les sujets de 25 ans, il dépasse même le chiffre le plus élevé de 0.0001.

2) *Indice de réfraction et pouvoir dispersif des Urines pathologiques.* — Nous adressant également à des sujets malades, nous avons obtenu les résultats suivants:

	n_D^{20}	Δn	D_{15}	Cl Na en gr. par l.
C. C.	1.3368	0.00603	1.012	9.8
	1.3383	0.00606	1.015	8.9
	1.3385	0.00611	1.015	9.7
	1.3385	0.00613	1.015	10.3
	1.3391	0.00616	1.018	12.3
G.	1.3341	0.00599	1.007	
	1.3346	0.00699	1.006	
L. V.	1.3357	0.00671	1.008	3.1
	1.3358	0.00605	1.008	4.2
P. C.	1.3403	0.00622	1.023	10.1
	1.3414	0.00632	1.025	13.5
B. B.	1.3372	0.00612	1.016	
M. M.	1.3384	0.00616	1.017	
	1.3406	0.00590	1.020	
Mlle L.	1.3373	0.00612	1.017	
L.	1.3413	0.00619	1.026	
D.	1.3364	0.00602	1.011	4.7
B.	1.3358	0.00608	1.009	4.8
R.	1.3374	0.00614	1.017	8.6
	1.3377	0.00610	1.017	11.1
	1.3377	0.00597	1.017	13.7
	1.3394	0.00618	1.018	
R. P.	1.3431	0.00619	1.026	
P. Q.	1.3405	0.00624	1.025	

Dans les urines pathologiques, comme nous l'avions vu au sujet des urines normales, le ClNa paraît conditionner Δn_D^{20} . De même n_D^{20} et D_{15} varient dans le même sens.

n_D^{20} est diminué dans les maladies héréditaires et congénitales. L'abaissement est encore plus marqué dans les cas de cachexies, dans les maladies cardiaques. L'indice de réfraction est normal dans les maladies infectieuses aiguës. Il est relevé dans l'arthritisme. Enfin il ne varie pas dans les affections chirurgicales.

CHAPITRE V

CONCENTRATION EN IONS H^+

I. — GENERALITES

En dehors de tout passage de courant électrique un électrolyte en solution est toujours plus ou moins ionisé. Ainsi ClH en solution, en plus des molécules ClH , renferme des ions Cl chargés d'électricité négative et des ions H , chargés d'électricité positive. Le degré de dissociation varie, en fonction de la concentration moléculaire et à partir de certaines dilutions, tous les électrolytes sont entièrement dissociés. La réaction d'équilibre pour ClH est:



Plus la solution sera diluée, plus la réaction déviara vers la droite. Pour des concentrations élevées, le nombre de molécules neutres augmentera par rapport aux ions.

Mais, on connaît un rapport constant pour une même température: c'est celui des masses dissociées, à la masse non dissociée, ou loi de GULDBERG et WAAGE:

$$\frac{[H]^+ \times [Cl]^-}{[HCl]} = K$$

On dit par définition, que les acides sont des corps qui,

en solution aqueuse libèrent des ions H^+ . De même on dit qu'une base est un corps dont la solution aqueuse libère des ions OH^- .



Le caractère acide se manifestera d'autant plus fortement, qu'il y aura plus d'ions H^+ dans un volume déterminé de solution et le basique pour l'abondance des ions OH^- . Nous pouvons donc dire, que le degré d'acidité ou d'alcalinité d'une solution, dépend du degré de dissociation de l'acide ou de la base, c'est-à-dire de l'acidité réelle et non de l'acidité potentielle ou de titration.

Réaction d'une solution aqueuse. — Elle dépend du rapport:

$$\begin{array}{r} OH^- \\ \hline H^+ \\ OH^- \\ \hline \end{array} = 1 \text{ neutre}$$

$$\begin{array}{r} H^+ \\ OH^- \\ \hline \end{array} > 1 \text{ alcaline}$$

$$\begin{array}{r} H^+ \\ OH^- \\ \hline \end{array} < 1 \text{ acide}$$

L'état neutre est défini par l'eau pure à 18° qui contient par litre

10^{-7} atome gr. d' H^+

10^{-7} atome gr. d' OH^-

Or, d'après la loi de GULDBERG et WAAGE

$$\frac{[H]^+ \times [OH]^-}{[H_2O]} = K = C^a$$

$$\text{ou } [H]^+ \times [OH]^- = K = 10^{-14}$$

Par conséquent si H^+ diminue OH^- augmente et inversement.

Par suite, une solution n/10 d'HCl par exemple, qui met en réaction 1/10 d'atome gramme H par l. ne possèdera que $10^{-13} OH^-$

et une solution n/10 NaOH qui renferme un atome gramme OH^- par l. renferme $10^{-13} H^+$.

Donc on peut définir l'acidité ou l'alcalinité par la concentration en ions H^+ .

On simplifie l'écriture en prenant le logarithme de l'inverse de la concentration en ions H^+ .

Ex.: concentration en ions $H^+ = 10^{-13}$
 inverse $= 10^{-3}$
 Logarithme $= 3$

pH = 3

pH de 1 à 7

acide

7 à 14

basique

II. — MESURE COLORIMETRIQUE DU PH

On utilise des indicateurs d'acidité ou d'alcalinité.

Les indicateurs sont des matières colorées, qui changent de couleur sous l'influence des ions H^+ ou OH^- , de l'acide ou de la base. Le changement de couleur doit être réversible, rapide, aussi complet que possible à la moindre variation en ions H^+ .

Méthode des solutions dites tampons:

On utilise deux gammes de colorants: on compare à une gamme étalon la couleur provoquée par les colorants.

a) colorants de CLARK et LUBS:

b) gamme de MICHAELIS.

Nous nous bornerons à décrire la méthode par la gamme de CLARK et LUBS, qui est actuellement la plus couramment employée. Un indicateur donné ne permet pas d'évaluer les pH de 1 à 14, il ne peut servir que pour une fraction de l'échelle. C'est pourquoi on utilise une série d'indicateurs.

Cependant en biologie, on ne trouve pas de liquide assez acide pour avoir un $\text{pH} < 3$ ni assez alcalin pour avoir un $\text{pH} > 9$. Donc nous avons une tendance à rester dans la région neutre.

a) *Préparation des réactifs colorés.*

On les obtient en traitant 0 gr. 1 d'indicateur par son équivalent en NaOH n/20. On trouve ceci sur des tables. On porte à 25 cc. avec de l'eau distillée, et on dilue ces solutions mères.

Les dilutions obtenues sont employées à la dose de 0 cc. 5 ou 10 gouttes pour 10 cc. de liquide à examiner. On doit conserver les solutions dans des flacons de verre dur, et, pour éviter une action due à l'alcalinité cédée à la longue par le verre, on conseille de paraffiner le flacon intérieurement.

On doit conserver à l'obscurité.

b) *Solution tampon*

On appelle solution tampon, une solution légèrement acide ou alcaline contenant dans le premier cas, un acide faible en présence de sels de base forte et dans le deuxième cas une base faible en présence de sels d'acide fort:

Exemple: $\text{CH}^3 \text{COO H} + \text{CH}^3 \text{COO Na}$

$\text{NH}^4 \quad \quad + \text{Cl NH}^4$

Acide borique + borate Na

Phosphate monopotassique + phosphate disodique

Sous l'influence d'une certaine quantité d'acide ou de base même forts, la solution tampon présente peu de sensibilité; son acidité ou son alcalinité primitives varient peu.

Donc la solution tampon s'oppose aux variations brusques d'acidité ou d'alcalinité. D'où leur nom.

On peut préparer avec une série de mélanges tampons, une échelle de concentration en ions H^+ , bien déterminée.

En biologie, on emploie pour cette gamme des solutions M/15 de $PO_4 Na^2 H$ et de $PO_4 K H^2$.

c) *Manipulation:*

Sur une plaque de porcelaine à godets on met 2 à 3 gouttes du liquide dont on veut déterminer le pH dans trois des godets.

Dans le premier on verse une goutte de *rouge de méthyle* (région acide de 4,4 à 6).

Dans le deuxième une goutte de *bleu de bromo-thymol* (neutre):

Dans le troisième une goutte de *rouge de crésol* (région alcaline):

a) Si la solution à doser est acide, on a dans la première cupule, une couleur rouge ou jaune ou comprise entre le rouge et le jaune de pH 4,4 à 6.

b) Si la solution à doser à un pH compris entre 6 et 7,6, on a dans le deuxième godet une coloration bleue.

c) Avec solution alcaline, pH de 7,2 à 8,8, coloration de jaune à rouge violet.

On fait alors différentes dilutions de $PO_4 K H^2$ et $PO_4 Na^2 H$ de façon à obtenir une gamme de pH. On fait cette première gamme d'approximation donnant les pH de 0,5 en 0,5 près; puis, avant déterminé entre quelles limites le pH de la solution à doser se trouve, on fait une 2^e gamme donnant les pH de $1/10^e$ en $1/10^e$.

On se rapporte à un tableau indiquant les quantités à employer. On apère dans des tubes de verre très propres et de même grosseur. On ajoute dans chacun 10 gouttes de réactif colorant, on agite.

Dans un dernier tube, on met 10 cc. de liquide à doser, plus X gouttes de réactif. On examine: à coloration identique, pH identique.

Diverses autres méthodes sont employées dans la mesure du pH. Une en particulier très précise, est la mesure électrométrique, méthode étalon utilisée pour des déterminations d'une exactitude parfaite.

Etant donné les mesures que nous avons à effectuer, la méthode colorimétrique nous suffisait, car nous obtenions des pH avec une approximation de 0,1.

III. — URINES

A) *Historique.* — De nombreux auteurs ont étudié le pH urinaire, nous n'entrerons pas dans les détails, mais indiquerons seulement quelques points qui nous ont paru saillants.

L'équilibre $H^+ OH^-$ joue en biologie un rôle considérable. Il intervient dans les réactions vitales, dans la multiplication cellulaire.

Le pH urinaire, contrairement au pH sanguin, peut présenter de grandes variations entre 4, 7 et 8. La stabilité du pH sanguin est due en grande partie à son pouvoir tampon. Le pH de l'urine, solution tampon également, doit ses grandes variations au régime alimentaire, à la concentration de l'urine, à l'état pathologique. Au cours de la journée, l'urine d'un même sujet présente de fortes variations dans sa réaction ionique.

GUILLAUMIN (21) établit un parallélisme entre le pH urinaire et la nature des sédiments. Les sédiments oxaliques et uriques apparaissent aux pH bas, jusqu'à 5,7 environ. Les sédiments phosphatiques apparaissent vers 6,3 - 6,8. Au pH 8 seulement, on trouve du carbonate de chaux.

B) RESULTATS PERSONNELS

1° *pH des Urines normales.* — Nous avons entrepris parallèlement à l'étude du pH, l'examen microscopique des sédiments. Dans le tableau suivant, nous classons nos résultats par pH croissant pour le même sujet, nous indiquerons également l'acidité de titration à la phénol-phtaléine.

Dans les urines de sujets normaux, l'examen microscopique nous révèle la présence d'urates et d'oxalate de chaux, se formant dans les urines aux mêmes pH que ceux déterminés par GUILLAUMIN.

	pH	Examens microscopiques	Acidité en cc. NaOH n/10 par l
M. R.	5,5 au rouge de méthyle	Abondance d'urates Oxalate de chaux	490
	5,5 au rouge de méthyle	Abondance d'oxalate de chaux Cellules épithéliales Leucocytes	530
	5,5 au rouge de méthyle	idem	630
M. H.	5,5 au rouge de méthyle	Abondances d'urates et de cellules épithéliales.	320
	6,3 au bleu de bromo- thymol	idem.	210
	5,7 au rouge de méthyle..	Oxalate chaux Cellules épithéliales	210
Mlle E	5,8 au rouge de méthyle	idem	270
	6,4 au bleu de bromo-thy- mol	idem	200
	6, au bleu de bromo- thymol	Quelques leucocytes Rares hématies	330

Dans certains cas, on trouve des cellules épithéliales et des leucocytes.

Nous remarquons que le pH demeure entre 5,5 et 6,4 au

maximum. Chez les sujets sains, il est donc nettement acide. Nous ne trouvons aucune relation entre acidité ionique et acidité de titration.

2° pH des urines pathologiques

	Examens microscopiques	P H	Acidité en cc. NaOH n/10
R	Oxalate chaux Cellules Hématies	6,2 au bleu de bromo-thymol	100
	Phosphates ammoniacomagnésiens Leucocytes Hématies	6,8 au bleu de bromo-thymol	70
P. C.	Phosphates ammoniacomagnésiens		
	Phosphates terreux	7,1 au bleu de bromo-thymol	150
	Leucocytes Hématies rares		
	Phosphates ammoniacomagnésiens	7,2 au bleu de bromo-thymol	120
	Phosphates terreux Pas d'éléments organisés		
Mlle L.	Leucocytes en abondance Cellules Hématies	4,8 au rouge de méthyle	
M. A.	Leucocytes	5,8 au rouge de méthyle	
	Oxalate Ca Leucocytes Phosphates bicalciques Hématies	6,2 au bleu de bromo-thymol	

Nous trouvons ici encore une variation nette du pH. A 6,8, 7,1 et 7,2, nous trouvons un dépôt de phosphates. Au pH 6,2 chez un même sujet quelques jours plus tard nous n'avons plus trouvé de phosphates. Leur absence paraît conditionner l'abaissement de pH. pH faibles indiqués pour les urines de Mlle L., M.A. et M.R. malgré la présence même de phosphates dans le dernier cas. Une telle acidité ionique associée à la présence d'albumine et à un dépôt abondant de leucocytes peut probablement être considérée comme un signe de lésion rénale soit collibacillose, soit tuberculose.

CONCLUSIONS

Dans chaque chapitre, nous avons indiqué les méthodes de mesures et les précautions à prendre pour obtenir des résultats aussi exacts que possible. Nous avons donné ensuite quelques expériences d'ordre général, d'où nous avons tiré des conclusions. Enfin, étudiant les urines de sujets sains et de malades, nous avons cherché à voir si les déterminations physiques caractérisaient une urine, un sujet, un sexe, un âge ou une maladie. Nous allons grouper succinctement dans ce chapitre, les observations que nous avons faites et essayer d'en déduire des indications plus précises.

La tension superficielle des urines nous a montré une variation linéaire en fonction de la température. Nous avons mis à profit ce fait dans toutes nos mesures en opérant à température variable et en faisant au moins quatre déterminations. Nous portons sur un graphique, et en traçant la droite passant par tous ces points, nous obtenions par extrapolation ou interpolation, la tension superficielle à n'importe quelle température.

Nous avons pu constater également l'action perturbatrice des vapeurs sur la tension superficielle. Les résultats que nous donnons confirment amplement nos prévisions. L'importance de l'équilibre de la couche superficielle nous a retenu assez longtemps. Nous sommes arrivés à ce fait dé-

jà indiqué par quelques auteurs à savoir que l'arrachement détruit l'équilibre et que pour le rétablir il faut attendre un temps variant entre quelques minutes et une heure.

Enfin, nous n'avons trouvé aucune relation entre la concentration moléculaire de l'urine et sa tension superficielle. Ce n'est donc pas la quantité des molécules qui la conditionne, mais leur nature.

Nous nous sommes demandés alors si la tension superficielle des urines à l'émission restait fixe pendant plusieurs heures. Nous avons trouvé une variation assez grande et différente avec les échantillons, ce qui semblerait indiquer un arrangement entre les molécules tensio-actives positives et les négatives.

L'étude de la viscosité des urines nous a permis de voir qu'elle variait en sens inverse de la température. L'interprétation des résultats sur un graphique montre que cette variation est exprimée par une courbe exponentielle.

Etudiant ensuite l'action de l'albumine sur la viscosité, en opérant sur des quantités croissantes d'ovalbumine dissoute dans de l'eau chlorurée à 8 gr. par litre, nous avons trouvé les résultats suivants: l'élévation de température amène une diminution correspondante de la viscosité, d'autant plus grande que la solution est plus diluée. On voit nettement l'influence de la température sur la viscosité, suivant la concentration. Le début de coagulation se manifeste d'autant plus rapidement que la solution renferme davantage d'ovalbumine. Pour des teneurs allant jusqu'à 2.5 gr. par litre, la coagulation complète ne se produit pas. Enfin, essayant de voir quelles seraient les conditions favorables pour faire un dosage viscosimétrique d'albumine, nous sommes arrivés aux conclusions suivantes: Il faut opérer aux environs de 61° et n'utiliser que des solutions de concentrations ne dépassant pas sensiblement 1 gr. par litre.

Nous avons également remarqué que la résistivité des urines diminue quand la température s'élève et que les variations peuvent être traduites sur un graphique par un fragment de courbe du second degré.

Etudiant ensuite la variation de la résistivité des urines dans des temps croissants, après l'émission, nous constatons qu'il se produit des modifications de l'état ionique au cours de la conservation. La résistivité diminue après l'émission. Enfin, le ClNa , paraît être l'agent ayant l'action la plus importante sur la variation de la résistivité. A sa concentration de plus en plus poussée, correspond une diminution de plus en plus grande de la résistivité.

Le rôle de ClNa se retrouve encore dans la réfractométrie. Il semble conditionner la valeur de l'indice en compensant les variations de $\text{P}^{2+} \text{O}^{3-}$ et de l'urée. Cependant, la somme urée et $\text{P}^{2+} \text{O}^{3-}$ semble jouer le principal rôle dans la variation du pouvoir dispersif, la diminution de ces deux corps entraînant un abaissement de $\Delta \eta$.

Nous avons ensuite cherché comment variaient les déterminations physiques effectuées sur les urines, groupant en tableaux les valeurs obtenues dans nos mesures. Nous avons essayé de classer par groupe de maladies, les urines pathologiques.

Dans le tableau I (page 128), nous groupons les urines de sujets sains, tandis que le tableau II (page 129), est réservé aux urines de sujets malades.

Nous trouvons que la tension superficielle des urines normales est plus élevée chez les enfants que chez les adultes, et chez ces derniers, plus élevée chez l'homme que chez la femme. Elle est normale dans les maladies héréditaires, congénitales, infectieuses chroniques, atrophiques et dans les cas relevant de la chirurgie.

Dans les maladies cardiaques, elle est dans les valeurs

supérieures normales, tandis qu'elle est au contraire abaissée dans les maladies infectieuses aiguës.

La viscosité varie dans d'assez grandes limites pour les urines normales. Dans les cas pathologiques, elle semble caractériser le sujet. Elle est abaissée dans les maladies héréditaires, atrophiques, cardiaques. Elle s'élève un peu dans les maladies infectieuses chroniques et aiguës tout en restant cependant dans les limites normales.

La résistivité normale dans les maladies héréditaires, infectieuses, est au contraire élevée dans les cas d'arthritisme et les maladies cardiaques.

L'indice de réfraction pour les enfants normaux est égal aux valeurs supérieures de l'indice chez les adultes. Chez les enfants malades, il est peu élevé dans les cas de maladies héréditaires, congénitales atrophiques et infectieuses aiguës. Il est normal dans les affections chirurgicales. Chez les adultes dans les maladies atrophiques et cardiaques, il reste faible. Au contraire il augmente dans l'arthritisme et les adultes dans les maladies atrophiques et cardiaques, il

En ce qui concerne le pH nous le trouvons nettement supérieur dans les urines pathologiques aux valeurs trouvées avec les urines normales; sauf cependant, dans le cas de lésion rénale, où il est nettement acide.

Enfin, le point de congélation est très peu abaissé dans les atrophies et les maladies cardiaques.

Cependant, nous nous garderons d'attacher une valeur exagérée à ces résultats qui, pour être exposés d'une façon affirmative demanderaient d'être confirmés par des milliers d'expériences. C'est là un travail énorme, mais qui aboutirait certainement.

I. — URINES DE SUJETS SAINS

	Volume en 24 heures	Densité à 15°	pH	Tension superficielle en dynes/cm	Résistivité à 20° en ohms/cm	Viscosité à 35° en millipoises	Indice de réfraction à 20°	Pouvoir dispersif à 20°	Point cryoscopique
M. H., 25 ans	1200	1.021	6,3	58.1	41	8.20	1.3418	0.00619	— 1°66
	1250	1.020	5,5	52.8	44	7.87	1.3399	0.00675	—
M. R., 25 ans	1000	1.028	5,5	53.	44	8.51	1.3429	0.00623	2°11
	1025	1.026	5,5	50.2	39	8.40	1.3429	0.00618	— 2°23
	960	1.026	5,5	50.1	48	—	1.3428	0.00625	—
	645	1.022	6,1	52.6	—	—	1.3380	0.00607	—
Mlle E., 25 ans	1540	1.014	5,8	51.3	48	8.26	—	—	—
	1065	1.017	5,8	51.5	—	—	—	—	—
	850	1.019	6,4	48.2	43	8.26	—	—	—
	960	1.011	5,4	45.7	58	7.95	1.3381	0.00620	1°18
	730	1.015	5,6	44.3	62	8.50	—	—	—
	850	1.015	5,7	—	—	—	—	—	—
	1360	1.017	6,2	—	—	—	—	—	—
Mlle J., 20 ans	625	1.028	6.	—	32	8.72	1.3426	0.00630	—
	635	1.025	6.1/62 au bleu	54.1	37	—	—	—	—
Mlle G., 20 ans	710	1.024	6.1 au bleu	53.1	30	—	—	—	—
	1500	1.016	7.6	65.2	15	—	—	—	—
P. Q., enfant	—	—	6.7	60.3	47	—	—	—	— 1°42
D. R. »	850	1.013	8.4	58.9	62	—	—	—	— 1°
R. N. »	750	1.024	8.2	59.	35	—	1.3407	0.00618	— 2°13
	450	1.026	7.9	56.8	36	—	1.3424	0.00620	— 2°31
	500	1.030	5.5	56.	53	8.76	—	—	— 2°30

	Volume en 24 heures	Densité à 15°	pH	Tension superficielle en dynes/cm	Résistivité à 20° en ohms/cm	Viscosité à 35° en millipoise	Indice de réfraction D ₂₀	Pouvoir dispersif D ₂₀	Point de cristallisation
TYPE MEDICAL									
Maladie héréditaire. — C. C., 5 ans. Reliquat de paralysie infantile d'origine hérédito-syphilitique	500	1.012	7.2	63.6	55	7.87	1.3368	0.00603	— 1°07
	600	1.015	5.9	58.2	55	7.95	1.3383	0.00606	— 1°25
	500	1.018	6.7	57.9	45	7.71	1.3391	0.00616	— 1°49
	800	1.015	6.5	56.8	51	7.95	1.3385	0.00613	— 1°31
	700	1.015	5.6	52.7	52	—	1.3385	0.00611	— 1°35
Maladies atrophiques. — G., 45 ans. Maladie de Recklinghausen	1750	1.006	5.4	57.5	83	—	1.3346	0.00595	— 0°62
	2250	1.007	6.3	54.6	85	—	1.3357	0.00599	— 0°55
L. V., 15 ans, plaie tuberculeuse, cachexie	1000	1.008	5.2	55.3	101	7.95	1.3358	0.00605	— 0°61
	750	1.008	5.7	56.5	117	8.03	1.3357	0.00671	— 0°58
Maladies infectieuses. — a) Chroniques. — P. C., 1 ans, ostéo-myélite ancienne du tibia et de l'humérus.	1200	1.023	7.1	56.2	43	8.34	1.3403	0.00622	— 1°72
	800	1.025	7.2	55.8	32	8.4	1.3414	0.00632	— 2°04
b) aiguës. — B. B., 45 ans, polyarthropathie, poussées aiguës.	1250	1.016	5.6	54.4	49	—	1.3372	0.00612	— 1°23
	625	1.017	6.3	51.7	46	—	1.3384	0.00616	— 1°48
M. M., 9 ans, tumeur du rein droit	300	1.020	6.2	49	39	8.1	1.3406	0.00590	— 1°91
Mlle L., colibacillose rénale	1500	1.017	4.8	45	56	—	1.3373	0.00612	— 1°22
Arthritisme. — L. Vieillard. Insuffisance cardiaque, asthme, arthrite.	500	1.026	5.1	50.5	45	—	1.3413	0.00619	— 1°59
Maladies cardiaques. — D., vieillard, cardi-rénal.	1400	1.011	5.5	57.3	82	7.95	1.3364	0.00602	— 0°80
	2100	1.009	6.8	58.5	96	7.89	1.3358	0.00608	— 0°71
B., vieillard, athérome aortique. Bronchite chronique.	300	1.018	—	58.7	40	—	1.3394	0.00618	— 1°56
TYPE CHIRURGICAL	450	1.017	6.2	58.5	49	7.72	1.3377	0.00610	— 1°27
	300	1.017	6.8	57.7	52	—	1.3374	0.00614	— 1°40
Affection congénitale. — R., 5 ans, luxation congénitale de la hanche.	325	1.017	—	56.6	33	7.95	1.3377	0.00597	— 1°37
Appendicite. — R. P., 12 ans, appendicite chronique. Après intervention.	500	1.026	5.9	53	51	—	1.3431	0.00619	— 2°11
Accident. — P. A., 15 ans. Accident. Après intervention.	550	1.025	5.7	59.5	39	8.7	1.3405	0.00624	— 1°98
	1000	1.020	6.3	59.2	48	—	—	—	— 1°61
	625	—	6.3	—	37	—	—	—	—

BIBLIOGRAPHIE

- 1 AGASSE-LAFONT (E). — Applications pratiques du laboratoire à la clinique, Vigot frères (1929).
- 2 ARTHUS (M.). — Précis de chimie physiologique, Masson (1932).
- 3 BARD (L.). — Précis des examens de laboratoire, Masson (1921).
- 4 BASILEWITCH (I.). — Tension superficielle de l'urine et son importance au point de vue clinique. Arch. des mal. de l'app. dig. et de la nut., xx, p. 1.079 (1930).
- 5 BERCZELLER (L.). — Mécanisme de l'élimination par l'urine de substances actives sur la tension superficielle, *Bull. Soc. Chim.* xxviii, p. 60 (1920).
- 6 BLAREZ (Dr. C.). — L'urine au point de vue chimique et médical, Maloine (1910).
- 7 BORDIER (H.). — Précis de physique biologique. Testut (1903).
- 3 BRULÉ, NICAISE, GILBERT, DREYFUS. — Recherche des sels biliaires dans les urines albumineuses. C.R. Soc. Biol. xcv, p. 30, 1926.
- 9 CHALIER, BOULUD, CHEVALLIER. — Sur les relations entre l'indice de réfraction, la viscosité et la teneur du sérum en albumines. Mémorial de la Société de Biol., xciii, p. 173 (1925).
- 10 DAUGAN (Mlle G.). — Recherches personnelles sur la mise au point d'une méthode de dosage du Mg. Thèse doctorat en pharmacie, Montpellier. Contribution à l'étude du rôle physiologique du Mg. chez les végétaux (1928).
- 11 DENIGES (G.). — Précis de chimie analytique. Maloine (1930).
- 12 DERRIEN (E.) et FONTES (G.). — Chimie biologique médicale. Baillière, Paris (1931).
- 13 DOGNON (A.). — Précis de physico-chimie biologique et médicale. Masson, Paris (1929).
- 14 DUBRISAY (R.). — Applications de la mesure des tensions superficielles à l'analyse chimique. Mémorial des sciences physiques, fasc. viii (1929).
- 15 GHOSH (J.C.) et NATH (M.C.). — Variation avec le temps de la tension superficielle, des solutions aqueuses de cer-

tains complexes organiques. *Bull. Soc. Chim.* LIII-LIV, p. 1333 (1933).

- 16 GOIFFON (M.). — Tensiométrie des liquides biliaires. *Arch. des mal. de l'app. dig. et de la nut.*, xvi, p. 127 (1926).
- 17 GOIFFON (R.). — Mesure de la tension superficielle de la bile et des liquides biliés par la méthode dite d'arrachement. *Arch. des Mal. de l'app. dig. et de la nut.*, xv, p. 712 (1925).
- 18 GOIFFON (R.). — L'emploi des charbons teints comme moyen chimique d'apprécier les variations de tension superficielle des urines. *C.R. soc. biol.* cvii, p. 971 (1931).
- 19 GOIFFON (R.). — Tension superficielle des urines. *Arch. des mal. de l'app. dig. et de la nut.*, xvii, p. 898 (1927).
- 20 GOLDWASSER. — Relations entre les substances actives sur la tension superficielle, éliminées par l'urine et l'acide urique. *Biochem Zeit.* t. 143, p. 323 (1923).
- 21 GUILLAUMIN, WAHL, LAURENCIN (Mlle). — Sur le dosage des albumines sériques. Comparaison de quelques résultats obtenus par pesée, par azotométrie, et par réfractométrie. *Bull Soc. chim. biol.* xi, p. 386 (1929).
- 22 HAHN (V.). — Relations entre la tension superficielle et différentes autres propriétés. *Bull. soc. chim.* XLIV, p. 920 (1928).
- 23 JOHLIN. — La tension superficielle des solutions physiologiques. Difficultés de mesure et d'interprétation. *Journ. of. gen. physiol.*, xi, p. 301 (1928).
- 24 KOPACZEWSKY. — Conductivité électrique. Les effets de dilution sur les colloïdes. *Bull. soc. chim.*, xxxvi, p. 1907 (1924).
- 25 LABAT et CAMPLAN. — Sur la recherche des sels biliaires par la réaction de Hay et la mesure de la tension superficielle. *Bull. Soc. Pharm., Bordeaux* LXV, p. 212, (1927).
- 26 LAMBLING (E.). — Précis de Biochimie, Masson (1921).
- 27 LAMBOLEZ (Dr.). — La viscosité des liquides de l'organisme, *Bull méd.* xv, p. 209 (1925).
- 28 LECOMTE DU NOÛY (P.). — Méthodes physiques en biologie et en médecine. Baillière et fils, Paris (1933).
- 29 LECOMTE DU NOÛY (P.). — Sur l'indice de réfraction, le coefficient de température, et la dispersion du sérum sanguin. *C.R. Soc. Biol. C.* p. 490 (1929).
- 30 LECOMTE DU NOÛY (P.). — Etude sur la viscosité du sérum sanguin en fonction de la température et sur l'hydratation de ses protéines. *Ann. de l'Inst. Past.*, XLII, p. 742 (1928).

- 31 MESTREZAT (W.). — Techniques courantes de chimie clinique, Masson (1930).
 - 32 RONCHÈSE. — L'analyse des urines.
 - 33 SILVERMAN (D.), ROSEVEARE (W.E.). — Une équation reliant la viscosité et la tension superficielle. *Journal Am. Chem. Soc.* LIV, p. 4460 (1932).
 - 34 STROHL. — La conductibilité électrique du corps humain. Masson, Paris.
 - 35 TAILLANDIER (Dr. M.). — Tension superficielle de l'urine. Spectrophotométrie et photométrie appliquées à l'analyse biologique, p. 91. Maloine, Paris (1931).
 - 36 TOMINAGA. — Détermination de la tension superficielle. *Biochem. Zeit.* CXI, p. 230 (1923).
 - 37 VLES (F.). — Travaux pratiques de physique biologique et de chimie physique. Vigot, Paris.
 - 38 WEISS (G.). — Précis de physique biologique, Masson (1910).
 - 39 Beschreibung und Anweisung zum Gebrauche des refraktometers nach Pulfrich. Nendruck (1908).
-

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS	9
INTRODUCTION	11

CHAPITRE PREMIER

TENSION SUPERFICIELLE

I. — <i>Généralités</i>	13
1) Existence de la tension superficielle	13
2) Unité	14
II. — <i>Méthodes de mesure de la tension superficielle</i>	15
1) Ascension capillaire	15
2) Stalagmométrie	16
3) Arrachement	18
III. — <i>Tensiomètre absolu de LECOMTE DU NOÛY</i>	20
1) Description	20
2) Mode d'emploi	21
3) Etalonnage	23
4) Moyens de faire une bonne mesure	24
a) Influence de facteurs divers: vapeurs, pro- preté, flambage de l'anneau, température ..	24
b) Importance de l'adsorption: tension dyna- mique et tension statique	25
c) Importance de la surface et du volume de la solution	27
IV. — <i>Technique utilisée dans nos recherches</i>	29
V. — <i>Urines</i>	31
A) Historique	31
1) Tension dynamique et tension statique ..	31
2) Variation de la tension superficielle chez un même sujet	32
3) Action des constituants de l'urine	33
a) normaux	33
b) anormaux	34
c) étrangers: aliments, médicaments, con- servateurs	36

4) Importance clinique de la tension superficielle des urines	36
B) Résultats personnels	37
1) Variation de la tension superficielle de l'urine avec la température	38
2) Action des vapeurs sur la mesure	40
3) Tension statique	42
4) Variation de la tension superficielle de l'urine à l'émission	44
5) Action de la concentration sur la tension superficielle	47
6) Tension superficielle des urines normales	49
7) Tension superficielle des urines pathologiques	53

CHAPITRE II

VISCOSITE

I — <i>Généralités</i>	56
1) Définition	56
2) Unité	56
II. — <i>Méthode de mesure de la viscosité</i>	
Ecoulement des liquides à travers un capillaire	57
1) Viscosimètre d'Oswald	58
2) Viscosimètre de Baume	59
a) Description	59
b) Mode d'emploi	60
3) Fluidité Barbey	61
4) Degré Engler	62
III. — <i>Urines</i>	63
A) Historique	63
B) Résultats personnels	64
1) Variation de la viscosité de l'urine avec la température. Calcul de l'erreur	64
2) Viscosité des urines normales	69
3) Viscosité des urines pathologiques	70
IV. — <i>Etude de la viscosité de solutions albumineuses</i>	71
A) Variations de la viscosité du sérum sanguin par LECOMTE DU NOÛY	71
B) Variation de la viscosité de solutions albumineuses avec la température	74
1) Appareil	75
2) Mode opératoire	76
3) Difficultés rencontrées au cours de nos manipulations	78
4) Mesures	78
5) Interprétation des résultats	84

CHAPITRE III

CONCENTRATION MOLÉCULAIRE ET CONCENTRATION IONIQUE

I. — Généralités	88
1) Dissociation électrolytique. Conductivité	88
2) Relation entre conductivité et cryoscopie	89
3) Intérêt de la détermination du point cryoscopique	89
II. — Méthodes de mesure de la conductivité	93
1) Procédé de Kohlrausch	93
2) Technique utilisée dans nos recherches	95
3) Calcul de l'erreur	96
4) Moyens de faire une bonne mesure	98
III. — Urines	99
A) Historique	99
B) Résultats personnels	99
1) Variations de la résistivité de l'urine avec la température	99
2) Variations de la résistivité de l'urine à l'émission	101
3) Résistivité des urines normales	102
4) Résistivité des urines pathologiques	103

CHAPITRE IV

RÉFRACTOMÉTRIE

I. — Généralités	106
II. — Réfractomètre de Pulfrich	107
1) Principe	107
2) Description	107
3) Réglage	109
4) Mode d'emploi	109
5) Correction de température	110
III. — Urines	111
A) Historique	111
B) Résultats personnels	112
1) Indice de réfraction et pouvoir dispersif des urines normales	112
2) Indice de réfraction et pouvoir dispersif des urines pathologiques	114

CHAPITRE V

CONCENTRATION EN IONS

I. — Généralités	116
II. — Mesure colorimétrique du pH	118
Méthode des solutions dites tampons	118
a) Préparation des réactifs colorés	119
b) Solution tampon	119
c) Manipulation	120

III. — <i>Urines</i>	121
A) Historique sur les rapports entre pH et les sédiments urinaires	121
B) Résultats personnels	122
1) pH des urines normales	122
2) pH des urines pathologiques	123
CONCLUSIONS	124
BIBLIOGRAPHIE	130

En ma qualité de Censeur de tout,
j'ai lu la Thèse ayant pour titre :

« Contribution à l'étude
physique des urines »
par Mlle M.-E. FLOUS

Je pense que la Faculté peut en
permettre l'impression.

Montpellier, le 11 décembre 1935

Le Professeur,
CANALS.

Vu

Montpellier, le 12 décembre 1935

Le Doyen,
ASTRUC.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 12 décembre 1935

Le Recteur,
TAILLIART.

